אורים
ותמים
LUX ET VERITAS

YALE UNIVERSITY
LIBRARY

STERLING
CHEMISTRY LABORATORY

WITHDRAW

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DES VERBANDES
DEUTSCHER PHYSIKALISCHER GESELLSCHAFTEN

VON

O. HAXEL UND J. HANS D. JENSEN

146. BAND

MIT 248 FIGUREN IM TEXT

SPRINGER-VERLAG
BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
1956

Alle Rechte vorbehalten
Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages
ist es auch nicht gestattet, einzelne Beiträge oder Teile daraus
auf photomechanischem Wege (Photokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen
Springer-Verlag, Berlin · Göttingen · Heidelberg
Printed in Germany

1
Z 37
v. 146

Druck der Universitätsdruckerei H. Stürtz AG., Würzburg

Inhalt des 146. Bandes

Erstes Heft

(Abgeschlossen am 16. August 1956)

Seite

BATHOW, G., und H. GOBRECHT, Über die Elektronenemission bei der Kristallisation. Mit 2 Figuren im Text. (Eingegangen am 5. Mai 1956) 1

AGARWAL, BIPIN KUMAR, A macroscopic theory of He^3 — He^4 mixtures. With 10 figures in the text. (Eingegangen am 30. April 1956) 9

BUCKEL, W., und R. HILSCH, Supraleitung und elektrischer Widerstand neuartiger Zinn-Wismut-Legierungen. Mit 6 Figuren im Text. (Eingegangen am 19. April 1956) 27

WIENECKE, R., Über eine experimentelle und theoretische Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit des Plasmas eines Hochstromkohlebogens. Mit 10 Figuren im Text. (Eingegangen am 28. Mai 1956) 39

KLITZING, K. H. v., und J. GIELESSEN, Die Sättigungsmagnetisierung von Nickel unter hohem hydrostatischem Druck. Mit 3 Figuren im Text. (Eingegangen am 20. Mai 1956) 59

BÖHRINGER, E., Über den Einfluß von spontaner, wahrer und ferromagnetischer Magnetisierung auf den elektrischen Widerstand. Mit 9 Figuren im Text. (Eingegangen am 20. Mai 1956) 65

HAUG, A., Adiabatische Näherung und Wechselwirkungsglieder in der Theorie nichtpolarer Festkörper. (Eingegangen am 23. Juni 1956) 75

GOBRECHT, H., D. HAHN und H.-J. KÖSEL, Die Photoleitfähigkeit von Phosphoren mit verschiedenem Leuchtmechanismus. II. Mit 2 Figuren im Text. (Eingegangen am 17. Mai 1956) 87

GOBRECHT, H., D. HAHN und H.- J. KÖSEL, Die Temperaturabhängigkeit des Dunkel- und Photostroms von Phosphoren. Mit 3 Figuren im Text. (Eingegangen am 17. Mai 1956) 95

KORNETZKI, M., Die magnetomechanische Dehnungsschleife von Nickel. Mit 6 Figuren im Text. (Eingegangen am 18. Mai 1956) 107

LAUKIEN, G., und J. SCHLÜTER, Impulstechnische Messungen der Spin-Gitter- und der Spin-Spin-Relaxationszeiten von Protonen in wäßrigen Lösungen paramagnetischer Ionen. Mit 7 Figuren im Text. (Eingegangen am 26. Mai 1956) 113

Zweites Heft

(Abgeschlossen am 14. September 1956)

WAGNER, H., Röntgenstrahlung anomaler Schwächung im Falle BRAGGscher Reflexion. Mit 10 Figuren im Text. (Eingegangen am 24. Februar 1956) 127

STIERSTADT, K., Die Permeabilität des Kupferferrits bei schnell veränderlichen Feldern; Besonderheiten im CURIE-Gebiet. Mit 16 Figuren im Text. (Eingegangen am 20. Juni 1956) 169

KRAMER, G., Zur Theorie der Konversionskoeffizienten. (Eingegangen am 21. März 1956) 187

Seite

SAKSENA, B. D., and L. M. PANT, Cathodo-luminescence spectra of alkali halides. With 6 figures in the text. (Eingegangen am 25. April 1956) . . . 205

STEHLE, H., und A. SEEGER, Elektronentheoretische Untersuchungen über Fehlstellen in Metallen. III. Der Einfluß von Versetzungen auf die Kristalldichte und verwandte Probleme. Mit 6 Figuren im Text. (Eingegangen am 9. Juni 1956) 217

SEEGER, A., und H. STEHLE, Elektronentheoretische Untersuchungen über Fehlstellen in Metallen. IV. Der elektrische Widerstand von Versetzungen. (Eingegangen am 2. Juli 1956) 242

Drittes Heft

(Abgeschlossen am 21. September 1956)

HERZBERG, G., Die Feinstruktur der He^+-Linien 1640 Å und 4686 Å. Mit 8 Figuren im Text. (Eingegangen am 30. Mai 1956) 269

HUSTER, E., und E. ZIEGLER, Zur Ausbreitung der Entladung in selbstlöschenden Zählrohren. I. Mit 5 Figuren im Text. (Eingegangen am 4. Mai 1956) 281

DRAWIN, H.-W., Wirkungsquerschnitte von neutralen Wasserstoff-, Helium- und Argonatomen gegenüber Elektronenstoß. Mit 6 Figuren im Text. (Eingegangen am 16. Juni 1956) 295

KLUGE, W., und A. SCHULZ, Die Überlagerung der kathodischen Sekundär- und Photoemission bei Niederdruck-Entladungen. Mit 4 Figuren im Text. (Eingegangen am 16. Juni 1956) 314

BECKER, E. W., und W. HENKES, Geschwindigkeitsanalyse von LAVAL-Strahlen. Mit 10 Figuren im Text. (Eingegangen am 25. Juni 1956) . . 320

BECKER, E. W., K. BIER und W. HENKES, Strahlen aus kondensierten Atomen und Molekeln im Hochvakuum. Mit 6 Figuren im Text. (Eingegangen am 25. Juni 1956) 333

BAUER, A., und P. SCHULZ, Untersuchungen an magnetfeldstabilisierten langen Xenon-Hochdruckbögen niederer Belastung. Mit 8 Figuren im Text. (Eingegangen am 2. Juli 1956) 339

HOSEMANN, R., und R. BONART, Grundlagen einer Beugungsmikroskopie. Mit 6 Figuren im Text. (Eingegangen am 14. Juni 1956) 350

HÖHLER, G., Wechselwirkung eines nichtrelativistischen Teilchens mit einem skalaren Feld für mittelstarke Kopplung. II. (Eingegangen am 19. Juli 1956) 372

WULLKOPF, H., Die Bestimmung der für das Trennrohrverfahren charakteristischen Konstanten des SO_2. Mit 1 Figur im Text. (Eingegangen am 26. Juli 1956) 389

Viertes Heft

(Abgeschlossen am 16. Oktober 1956)

SCHULZ, P., und H. STRUB, Xenon-Hochdruckentladungen mit Heliumzusätzen. Mit 9 Figuren im Text. (Eingegangen am 7. Mai 1956) 393

STÖCKMANN, F., Zum Einfluß von Randschichten auf die Photoleitung. Mit 1 Figur im Text. (Eingegangen am 5. Juli 1956) 407

OBERHETTINGER, F., On the propagation of pulses. I. Diffraction of pulses by wedges. With 6 figures in the text. (Eingegangen am 17. Juli 1956) . . . 423

Seite

LOHFF, J., Die Elektronenemission bei der Oxydation mechanisch bearbeiteter Metalloberflächen. Mit 5 Figuren im Text. (Eingegangen am 26. Juli 1956) 436

YAMAGUCHI, S., Zur Elektronenbeugung mit verschiedenen Wellenlängen. Mit 3 Figuren im Text. (Eingegangen am 20. Juni 1956) 447

ZIETEN, W., Makroskopische Ausdehnung und Fehlordnung von Silberchlorid. Mit 3 Figuren im Text. (Eingegangen am 1. August 1956) 451

JUNG, L., Zur Entstehung von Leitungselektronen in Silberbromidkristallen durch Bestrahlung bei — 170° C. Mit 13 Figuren im Text. (Eingegangen am 7. Juli 1956) 457

JUNG, L., Elektronenleitung in Silberbromid mit Zusätzen nach der Bestrahlung bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs. Mit 17 Figuren im Text. (Eingegangen am 7. Juli 1956) 479

STANGLER, F., Beobachtungen an Spitzen des Chrom-Nickelstahls 18/8 im Feldelektronenmikroskop. Mit 11 Figuren im Text. (Eingegangen am 10. Juli 1956) 496

WAIDELICH, W., Zur Frage einer AgBr-Strukturänderung bei der Entstehung des latenten Bildes. Mit 4 Figuren im Text. (Eingegangen am 30. Juni 1956) 505

EHLERS, J., Elektrostatische Felder in der erweiterten Gravitationstheorie. (Eingegangen am 20. August 1956) 515

Fünftes (Schluß-) Heft

(Abgeschlossen am 13. November 1956)

HAKEN, H., Zur Quantentheorie des Mehrelektronensystems im schwingenden Gitter. I. (Eingegangen am 2. August 1956) 527

HAKEN, H., Zur Quantentheorie des Mehrelektronensystems im schwingenden Gitter. II. Zu FRÖHLICHS eindimensionalem Supraleitungsmodell. (Eingegangen am 2. August 1956) 555

HÖHLER, G., Wechselwirkung eines nichtrelativistischen Teilchens mit einem skalaren Feld für mittelstarke Kopplung. III. (Eingegangen am 6. August 1956) 571

HOSEMANN, R., R. BONART und G. SCHOKNECHT, Faltungspolynom und Gitterfaktor parakristalliner Gitterwerke. Mit 12 Figuren im Text. (Eingegangen am 10. Juli 1956) 588

FRANK, D., Zur Statistik der Spinwellen. (Eingegangen am 22. Juli 1956) . . 615

RIEDER, W., Leistungsbilanz der Elektroden und Charakteristiken frei brennender Niederstrombögen. Mit 6 Figuren im Text. (Eingegangen am 30. Juli 1956) 629

HAHN, D., und F. W. SEEMANN, Der Einfluß der Ladungsträgerinjektion auf die Wechselfeldelektrolumineszenz. Mit 5 Figuren im Text. (Eingegangen am 22. August 1956) 644

BUSZ-PEUCKERT, G., und W. FINKELNBURG, Zum Entladungsmechanismus des Hochtemperaturbogens. Mit 3 Figuren im Text. (Eingegangen am 27. Juli 1956) 655

Autorenverzeichnis 664

Zeitschrift für Physik, Bd. 146, S. 1—8 (1956)

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt Braunschweig und Berlin und dem II. Physikalischen Institut der Technischen Universität, Berlin-Charlottenburg

Über die Elektronenemission bei der Kristallisation

Von

G. Bathow und H. Gobrecht

Mit 2 Figuren im Text

(Eingegangen am 5. Mai 1956)

Die von verschiedenen Autoren gefundene Elektronenemission bei der Kristallisation wird erneut untersucht. Es wird eine Apparatur beschrieben, bei welcher sich die kristallisierende Substanz im Hochvakuum befindet; der als Indikator verwendete Spitzenzähler ist durch eine dünne Glasfolie vom Hochvakuum getrennt. Die Nachweisempfindlichkeit beträgt fünf Elektronen pro cm^2 und pro min. Eine Elektronenemission bei Kristallisationsvorgängen wird nicht beobachtet.

A. Problemstellung

J. Kramer [*9*] hat auf Grund eigener Versuche mit dem Spitzenzähler festgestellt, daß bei der Kristallisation von Woodschem Metall aus der Schmelze und bei der Ausbildung des metallischen, kristallinen Zustandes von Antimon aus der Oberfläche Elektronen austreten. Bei Untersuchungen mit photographischen Platten konnten H. Gobrecht und G. Barsch [*7*] beim Antimon und M. Becker und G. Wolff [*3*] beim erstarrenden Quecksilber keinen besonderen Schwärzungseffekt am Umwandlungspunkt finden. Zwar ist ein Zusammenhang zwischen Plattenschwärzung (also Russell-Effekt) und der in vielen Fällen gleichzeitig auftretenden Elektronenemission noch nicht genügend geklärt. Doch liegen sowohl unveröffentlichte wie auch veröffentlichte [*8*] Zählrohrmessungen vor, bei denen sich eine kristallographische Umwandlung nicht durch Emission von Exoelektronen bemerkbar machte.

In einer neueren Arbeit [*4*] haben nun O. Bruna, K. Lintner, H. Müller und E. Schmid die Versuche von Futschik [*5*] beschrieben. Dieser hat die Versuche Kramers mit dem Zählrohr wiederholt und das Auftreten einer Elektronenemission beim Erstarren von Woodschem Metall und Quecksilber bestätigt. Dividiert man die pro Mol auftretende Erstarrungswärme durch die Zahl der Atome im Mol, so erhält man etwa pro Atom einen Energiebetrag von 0,1 eV. Die wesentlich größere Austrittsarbeit könnte also nur aufgebracht werden, wenn die Erstarrungswärme eines größeren Bereiches für die Emission eines Elektrons verwendet werden kann. Deshalb erschien es uns interessant und wichtig

genug, unter extrem sauberen Versuchsbedingungen noch einmal zu prüfen, ob wirklich eine Elektronenemission als unmittelbare Folge der Kristallisation auftritt.

B. Versuchsanordnung

Bisher sind alle Versuche so ausgeführt worden, daß sich das kristallisierende Metall in der notwendigen Zählatmosphäre oder in der für die Schwärzung der Photoplatten erforderlichen Atmosphäre von Luft mit bestimmtem Feuchtigkeitsgehalt (oder Jodgehalt) befand. Der außerordentliche Einfluß von Sauerstoff ist aber in den Arbeiten von Seeger [*15*], [*16*] und Roubinek und Seidl [*13*] besonders deutlich geworden. Will man also prüfen, ob bei der Kristallisation von Metallen eine Elektronenemission auftritt, so sollte sich die Probe im Hochvakuum befinden und, sofern ein Spitzenzähler oder Zählrohr verwendet wird, eine Trennung von der Zählatmosphäre vorgenommen werden.

Die Trennung von der Zählatmosphäre bereitet größere experimentelle Schwierigkeiten. Die trennende Folie muß sehr dünn sein, damit möglichst wenig Elektronen absorbiert werden. Sie muß andererseits den Druck der Zählatmosphäre gegen das Vakuum aushalten. Da die emittierten Elektronen nur etwa 1 eV Energie haben, kommt man ohne Beschleunigung dieser Elektronen nicht aus. Die elektrische Feldstärke darf jedoch an der Oberfläche der kristallisierenden Substanz nicht so groß sein, daß möglicherweise an Spitzen Feldelektronenemission auftritt.

Die beim Gebrauch extrem dünner Abschlußfolien auftretenden Schwierigkeiten sind aber bekannt. Es sei nur noch erwähnt, daß die Verbindung mit dem Folienträger von besonderer Bedeutung für die Gasdichtigkeit und für die Widerstandsfähigkeit gegenüber Druckbeanspruchungen ist, letzteres in hohem Maße bei großem Folienquerschnitt. Der große Querschnitt für den Eintritt der Elektronen in den Zähler ist aber erforderlich zur Erzielung einer großen Empfindlichkeit.

Glimmer-, Kollodium- und Aluminiumoxydfolien erfüllten die gestellten Forderungen nur teilweise. Auch die von Möllenstedt [*11*] und Ackermann [*1*] beschriebenen, nahezu ebenen Glasfolien unter 100 mμ Dicke eigneten sich wegen ihrer geringen Haltbarkeit nicht, wenngleich sie auch sonst ausgezeichnete Eigenschaften besitzen. Es war daher angebracht, nach einem neuen Herstellungsverfahren zu suchen, so daß dünne Folien mit allen erforderlichen Eigenschaften relativ einfach und leicht wiederholbar angefertigt werden konnten.

Dieses Ziel wurde erreicht. Es gelang uns, Glasfolien unter 100 mμ Dicke herzustellen, indem Glasrohre an einem Ende aufgeblasen und in das Rohr wieder eingesaugt wurden. Wegen des besonderen Interesses,

das solche Glasfolien für verschiedene Zwecke finden dürften, wird der eine von uns (G. BATHOW [2]) an anderer Stelle eine ausführliche Beschreibung des Herstellungsverfahrens geben.

Es entstanden parabelförmige Glaskuppen, welche in der Mitte die gewünschte Dicke besaßen, nach dem Rande zu dicker wurden und am Rande selbst mit dem Glasrohr verschmolzen waren. Zur Abschätzung der Foliendicke wurde die Interferenzfarbe benutzt. Die von uns verwendeten Glasfolien sahen an der Kuppe bis zu $^1/_3$ Rohrdurchmesser dunkel, etwa eisengrau, aus. Ringförmig daran anschließend war der Zyklus der Interferenzfarben entsprechend der zunehmenden Dicke gewöhnlich siebenmal deutlich zu beobachten. Nach G. C. MÖNCH [12] sind Folien mit der Brechzahl 1,5 unter 100 mμ Dicke fast farblos, leicht graubläulich, übereinstimmend mit unseren Beobachtungen.

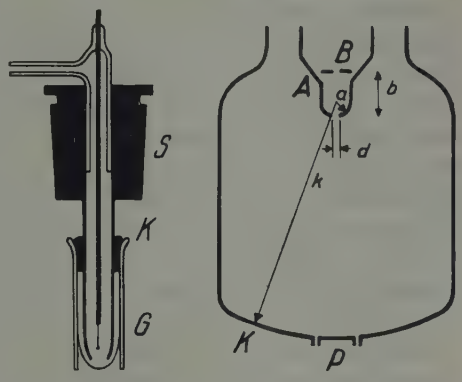


Fig. 1 Fig. 2

Fig. 1. Verwendeter Spitzenzähler und aufgekittetes Glasrohr G mit gewölbtem Glashäutchen für den Elektronendurchgang. (K Kittstelle, S Schliff für Einsatz in das Vakuumgefäß.)

Fig. 2. Schematische Skizze der elektronenoptischen Anordnung. K Kathode (= innen versilberte Glaswand des Vakuumgefäßes), A Anode aus Messing mit Öffnung von Durchmesser $d = 3$ mm, B Blende in der, Bildebene, oberhalb welcher sich der Spitzenzähler befindet, P Probe Radius $k = 180$ mm, Radius $a = 6$ mm, $b = 15$ mm

Die weitere Verarbeitung dieser dünnen Glasfolien ist nicht einfach. Der Überdruck, welcher das Glas bei der Herstellung zur parabelförmigen Kuppe ausgebildet hat, muß bei der weiteren Verarbeitung erhalten bleiben, da sonst die Glaskuppe zusammenfällt. Er wird später durch den Druck der Zählatmosphäre gegen das Vakuum ersetzt. Beim Abkühlen, Aufkitten und Absprengen des Glasrohres mit der Glaskuppe und während des Auspumpens der Apparatur muß also stets mit einem Überdruck gearbeitet werden, was durch eine Vorrichtung automatisch geschehen konnte.

Der Spitzenzähler wurde der Form dieser Glasfolie angepaßt. Sein äußerer Durchmesser betrug einen Zentimeter, so daß das Glasrohr mit der Folie über ihn geschoben werden konnte (Fig. 1). Die Spitze des Zählers bestand aus Platindraht mit einer Kugel von 0,2 mm Durchmesser. Als Gasfüllung wurde ein Luft—Alkoholdampf-Gemisch von 40 Torr verwendet. Durch einen Schliff konnte der Spitzenzähler in das Vakuumgefäß eingeführt werden. Er war oberhalb der Blende B in der Anode des Beschleunigungssystems angeordnet (Fig. 2).

Die Elektronenoptik wurde so ausgebildet, daß auf der Oberfläche der Probe eine möglichst geringe Feldstärke vorhanden war, um Feldelektronenemission zu vermeiden. Dies wurde erreicht durch eine Anordnung nach Fig. 2. Sie ist ganz ähnlich bereits beschrieben worden [*14*] und hat eine Anwendung im Philips-Röntgenbildwandler gefunden [*17*]. Die Anordnung hat zugleich den Vorteil, daß die Oberfläche der Probe elektronenoptisch verkleinert auf der Blendenöffnung vor dem Spitzenzähler abgebildet wird, so daß die aus einer größeren Fläche emittierten Elektronen durch Blende und dünne Glasfolie in den Spitzenzähler eintreten können. Die Verkleinerung des Bildes beträgt 12fach linear. — Die Probenfläche hat einen Durchmesser von 23 mm. Sie ist umgeben von der Silberschicht, welche sich auf der inneren Glaswand befindet und ebenfalls Kathodenpotential hat. Zwischen versilberter Glaswand und Probenoberfläche stellt ein verchromter Messingring einen glatten Übergang her. Durch diese elektronenoptische Anordnung wurde erreicht, daß die Feldstärke auf der Kathodenoberfläche bei einer Anodenspannung von 6 kV nur 11,5 V/cm betrug, und daß infolge der verkleinerten Abbildung nur Elektronen der Probenoberfläche durch die Blende in den Spitzenzähler gelangen konnten. Um eine Kontrollmöglichkeit bei der Erprobung und Justierung der Elektronenoptik zu haben, ist die aus Glas bestehende Blende unten mit einem Leuchtschirm versehen. Zur Ableitung der Elektronen trägt der Leuchtschirm eine aufgedampfte Aluminiumschicht. Diese Leuchtschirmblende kann mit einer Lupe von 3 cm Brennweite durch den Spitzenzähler hindurch beobachtet werden.

Der Ableitwiderstand des Zähldrahtes beträgt etwa $10^9\,\Omega$. Das Gehäuse liegt auf negativem Potential. Zur Anzeige der Zählstöße wird ein Verstärker angeschlossen. Als wertvolles Kontrollinstrument hat sich ein „magisches Auge" (Lorenz Röhre EM 72) ausgezeichnet bewährt, das übrigens bei kleiner Stoßfrequenz auch zur direkten Zählung gut geeignet ist. Das Gitter wurde direkt an den Zähldraht angeschlossen. Die sich selbst einstellende Gittervorspannung von -3 V bewirkt auf dem Leuchtschirm der Röhre einen bestimmten Öffnungswinkel des Fächers. Gegenüber dieser Ruhelage rufen die Impulse des Spitzenzählers einen deutlichen Ausschlag hervor, dessen Weite zugleich ein Maß für die (mit der Zählrohrspannung zunehmende) Größe der Entladungslawinen ist. Durch die Kontrolle des Ausschlagswinkels ließ sich ohne weiteres ständig die richtige Arbeitsweise überwachen; es brauchte vorher nur einmalig festgestellt zu werden, zwischen welchen Ausschlagweiten des Fächers der Konstanzbereich des Zählers lag.

C. Erprobung der Versuchsanordnung

Zur Prüfung der elektronenoptischen Abbildung wurde an Stelle der Probe eine ebene Glühkathode eingesetzt. Diese bestand aus einem indirekt geheizten Molybdänblech mit einer Bariumoxydschicht, in die

zur Kontrolle der Bildschärfe Striche eingeritzt waren. Nach Beseitigung aller störenden magnetischen Wechselfelder konnte auf der Leuchtschirmblende im Anodenteil durch die Lupe ein völlig scharfes Bild beobachtet werden, das aber durch die Wirkung des Erdfeldes weit zur Seite abgelenkt war. Durch ein Kompensationsfeld, das entsprechend angeordnete HELMHOLTZ-Spulen erzeugen, wurde das Elektronenbild genau auf die Blendenöffnung fokussiert, unabhängig von der Größe der Beschleunigungsspannung.

Der Restgasdruck konnte mit einem PENNING-Vakuummesser kontrolliert werden. Er war bei allen durchgeführten Untersuchungen ständig kleiner als 10^{-5} Torr, und bei längerem Arbeiten lag er unter der Ablesegenauigkeit von 10^{-6} Torr. Um den Einfluß des Restgases auf den Nulleffekt der meßfertigen Apparatur festzustellen, wurde bei der auch später benutzten Beschleunigungsspannung von 6 kV das Vakuum künstlich verschlechtert. Bis zu Drucken von $5 \cdot 10^{-5}$ Torr zeigten sich noch keine Störungen, jedoch ab 10^{-4} Torr ließ die einsetzende Gasentladung den Spitzenzähler ununterbrochen ansprechen.

Wenn im Laufe der Untersuchungen ein Zähleffekt auftrat, wurde stets kontrolliert, ob dieser tatsächlich auf eine Elektronenemission der Probenoberfläche oder nur auf irgendeine Störung zurückzuführen war. Das konnte einfach durch Abschalten des Kompensationsmagnetfeldes geschehen. Im ersteren Falle müßte dann der Zähleffekt verschwinden, da nun ja das Elektronenbild der Probe neben der Blendenöffnung lag.

Die Messungen wurden stets unter Lichtabschluß durchgeführt, da die untersuchten Proben häufig schon bei sichtbarem Licht Photoelektronen emittierten. Andererseits ließ sich mit Hilfe dieses Photoeffektes schnell die Betriebsbereitschaft der Apparatur prüfen.

Es sei bemerkt, daß es sich nicht lohnte, die Beschleunigungsspannung höher als 6 kV zu wählen. Die Durchlässigkeit der Folie nimmt nur noch wenig zu, während die Störanfälligkeit unnötig vergrößert wird. So traten bei einer Spannung von 10 kV Gleitentladungen auf, die von den Rändern der Versilberung ausgingen und den Nulleffekt des Spitzenzählers schon merklich heraufsetzten.

D. Die Nachweisempfindlichkeit

Entscheidend wichtig hierfür ist die Durchlässigkeit der Glasfolie, welche in folgender Weise bestimmt werden konnte: Es wurden Photoelektronen aus einer Aluminiumkathode durch Bestrahlung mit einer Glühlampe erzeugt und nun die Zählrate pro Zeiteinheit in Abhängigkeit von der Beschleunigungsspannung zwischen 2 und 6 kV aufgenommen. Die Meßpunkte wurden logarithmisch über $1/U^2$ aufgetragen (U = Beschleunigungsspannung). Bekanntlich ist in verschiedenen Bereichen der Absorptionskoeffizient als ungefähr proportional mit $1/U^2$ festgestellt worden. So ergab sich auch hier nahezu eine Gerade.

Zur Festlegung des Absolutwertes der Durchlässigkeit (Parallelverschiebung der Kurve) wurde die Annahme zugrunde gelegt, daß bei sehr großer Geschwindigkeit alle Elektronen durch die Folie hindurchkommen, daß also für die Extrapolation $1/U^2 = 0$ der Wert 100% gelten soll. Aus dieser schwach gekrümmten Kurve konnte man entnehmen, daß bei einer Beschleunigungsspannung von 6 kV die Durchlässigkeit der Folie 65% beträgt.

Durch Kontrollversuche konnte dieser Wert bestätigt werden: Eine geschmirgelte Bleiplatte befand sich einmal innerhalb eines Spitzenzählers, das andere Mal nach gleicher Vorbehandlung im Vakuum, also außerhalb des Zählers, so daß die Elektronen beschleunigt wurden und die Folie passieren mußten. Darüber hinaus wurde aber auch an derselben Probe der zeitliche Verlauf der Elektronenemission gemessen, und zwar zuerst in einem Spitzenzähler und nach kurzer Unterbrechung das weitere Abklingen außerhalb des Spitzenzählers im Vakuum. Die Abklingkurven ergaben in allen Fällen in doppeltlogarithmischer Darstellung Geraden, aus deren Parallelverschiebung bei Berücksichtigung der jeweiligen wirksamen Fläche die Absorption der Glasfolie erkennbar ist. Dieses Verfahren allein wäre nicht beweiskräftig genug, da man zunächst nicht voraussetzen kann, daß die Emission im Vakuum und in einer Gasatmosphäre gleich stark ist.

Außer der Durchlässigkeit der Glasfolie ist der Nulleffekt des Spitzenzählers von entscheidender Bedeutung. Dieser betrug in der meßfertigen Apparatur 10 Impulse pro Minute. Nach einer statistischen Fehlerabschätzung ergibt sich daraus — bei einer ausnutzbaren Probenoberfläche von 4 cm² — eine Nachweisempfindlichkeit von *5 Elektronen pro cm² in einer Minute.*

E. Die Messungen und ihre Ergebnisse

Unter den exothermen kristallographischen Umwandlungen verläuft das Erstarren von Schmelzen mit relativ großer Wärmetönung. Deshalb ist dieser Vorgang besonders geeignet, festzustellen, ob bei der Kristallisation eine Elektronenemission auftritt. Außerdem ist der Verlauf genau kontrollierbar und reproduzierbar. Als Untersuchungsmaterial kamen nur Stoffe in Frage, die bei ihrer Schmelztemperatur einen genügend kleinen Dampfdruck (unter 10^{-5} Torr) haben und noch keine thermische Elektronenemission zeigen.

Die danach ausgesuchten Proben sind in der folgenden Tabelle 1 mit ihren für diese Messungen wichtigen physikalischen Daten aufgeführt.

Um bei den untersuchten Proben eine saubere Oberfläche zu erhalten, wurden die betreffenden Metalle gereinigt und im Hochvakuum geschmolzen, danach noch einmal abgeschabt und schließlich wiederum in der Vakuumapparatur erhitzt. Wenn nun das flüssige Metall noch

Tabelle 1

Metall	Schmelzpunkt (°C)	10^{-5} Torr Dampfdruck bei: t (°C)	Erstarrungswärme (kcal/Mol)	Austrittsarbeit (eV)
Wismut	271	480	2,65	4,6
Zinn	231,8	910	1,69	4,4
Gallium	29,5	750	1,33	4,2
Blei	327,4	490	1,31	4,1
Thallium	302,5	420	1,03	3,7
Wood-Metall	65	—	1,4 *	—

Zahlenwerte nach: D'Ans u. Lax. Taschenbuch für Chemiker und Physiker.

nicht einwandfrei war (z.B. beim leicht oxydierenden Thallium traten Schwierigkeiten auf), wurde das ganze Verfahren wiederholt oder bis zum Abdampfen weiter erwärmt. So konnte in jedem Falle eine völlig blanke Oberfläche erreicht werden. Die Temperatur wurde mit einem Thermoelement gemessen. Die Dauer des Erstarrungsvorganges ließ sich weitgehend variieren; zur Beschleunigung des Prozesses wurde der ganze Ansatz am kugelförmigen Teil des Vakuumgefäßes in flüssige Luft getaucht. Diese Maßnahme war beim Gallium wegen seiner niedrigen Erstarrungstemperatur sogar nötig. Die Erstarrungszeiten lagen somit ganz nach Wahl zwischen 20 sec und 5 min.

Bei diesen Untersuchungen war *in allen Fällen* während der ganzen Erwärmung und Wiederabkühlung *keine* Elektronenemission über die im vorigen Abschnitt angegebene Nachweisempfindlichkeit hinaus erkennbar, vorausgesetzt, daß einwandfreies Vakuum herrschte.

Außer diesen Versuchen beim Erstarren von Metallschmelzen wurden auch zwei Messungen bei allotropen Umwandlungen vorgenommen. Die Umwandlungen von Kobalt und Thallium aus dem kubisch-flächenzentrierten in das hexagonale Gitter erfolgen bei etwa 430 bzw. bei 234 °C. Eine etwaige Elektronenemission würde in unserer Apparatur somit leicht meßbar sein. Es ergab sich jedoch auch hier keine Erhöhung des Nulleffektes.

Ferner wurden zwei Stoffe untersucht, welche schon mehrfach in dieser Hinsicht beschrieben worden sind, weil sie nach dem Aufdampfen auf eine Unterlage sowohl im Spitzenzähler deutlich Impulse erzeugen als auch auf der photographischen Platte Schwärzungen hervorrufen: es sind dies Antimon und Kaliumsulfat. Antimon zeigt nach dem Aufdampfen eine Kristallisation, welche man unter dem Mikroskop, besonders bei Verwendung gekreuzter Nikols, sehr eindrucksvoll beobachten kann [*10*]. In unserer Apparatur befand sich an Stelle der zu untersuchenden Probe ein gereinigter Träger aus Glas, auf dessen Rand zur Herstellung des Kontaktes Glanzplatin eingebrannt war. Nach gründlichem Ausheizen konnte eine mit dem betreffenden Material versehene

* Eigene Messung.

Wolframspirale vor den Glasträger geschwenkt werden. Sie war so abgedeckt, daß nur ein Teil des Gefäßbodens bedampft wurde. Unmittelbar nach Beendigung des Aufdampfens wurde die Spirale an die Gefäßwand geschwenkt und die Messung begann. Auf Grund der Erfahrungen früherer Versuche [*6*] wurden bei Antimon Aufdampfgeschwindigkeit und Schichtdicke variiert, und zwar erstere von 10^{-5} bis $5 \cdot 10^{-2}$ mg/cm² · s und die Flächendichte von $8 \cdot 10^{-3}$ bis 10^{-1} mg/cm².

Es zeigte sich nach dem Aufdampfen in keinem Falle eine Elektronenemission, auch nicht bei langsamer Erwärmung bis 300 °C.

Da mitunter bei weniger gutem Vakuum Zähleffekte auftraten, wurde der Einfluß des Restgases gesondert untersucht. Bei einem Druck von $3 \cdot 10^{-5}$ Torr zeigte z. B. eine vorher im Hochvakuum ausgeheizte Wismutprobe bei höherer Temperatur eine erheblich über dem Nulleffekt liegende Emission. Unter den stark streuenden Meßwerten scheint sich der Erstarrungspunkt hervorzuheben. Eine Reihe von Versuchen brachte die Aufklärung: die Erscheinung hängt offensichtlich mit der Entgasung der Metalle zusammen. Es trat nämlich im Vakuum bei Temperaturerhöhung der zuvor an Luft gelagerten Proben stets ein Zähleffekt auf, der um so stärker wurde, je steiler der Temperaturanstieg war. Nachdem die Proben einmal gut ausgeheizt waren, unterblieb die Emission bei nochmaligem Erhitzen. Es hat also im Hinblick auf die genannte Problemstellung keinen Zweck, außerhalb des Vakuums hergestellte umwandlungsfähige Schichten zu untersuchen, die vor der Umwandlung nicht ausgeheizt werden können.

Die auch von uns somit gefundene Erhöhung des Zähleffektes bei schlechtem Vakuum in der Nähe des Erstarrungspunktes scheint also darauf zu beruhen, daß die Löslichkeit von Gasen in Festkörpern mit fallender Temperatur bei Erstarrungs- und Phasentransformationspunkten sprunghaft abnimmt.

Literatur

[*1*] Ackermann, I.: Optik **2**, 280 (1947). — [*2*] Bathow, G.: Vakuumtechnik (erscheint demnächst). — [*3*] Becker, M., u. G. Wolff: Z. Metallkde. **45**, 286 (1954). — [*4*] Bruna, O., K. Lintner, H. Müller u. E. Schmid: Z. Physik **136**, 605 (1954). — [*5*] Futschik, F.: Wiener Diss. 1954, unveröffentlicht. — [*6*] Gobrecht, H.: Z. Physik **138**, 345 (1954). — [*7*] Gobrecht, H., u. G. Barsch: Z. Physik **132**, 129 (1952). — [*8*] Houdremont, E., u. O. Rüdiger: Naturwiss. **39**, 399 (1952). — [*9*] Kramer, J.: Der metallische Zustand. Göttingen: Vandenhoeck & Ruprecht 1950. — [*10*] Lotmar, W.: Helv. phys. Acta **18**, 369 (1945). — [*11*] Möllenstedt, G.: Optik **2**, 276 (1947). — [*12*] Mönch, G.C.: Optik **9**, 75 (1952). — [*13*] Roubinek, F., u. R. Seidl: Czech. J. Phys. **2**, 84 (1953). — [*14*] Schagen, P., H. Bruining and I. C. Francken: Philips Res. Rep. **7**, 119 (1952). — [*15*] Seeger, K.: Z. Physik **135**, 152 (1953). — [*16*] Seeger, K.: Z. Physik **141**, 221 (1955). — [*17*] Teves, M. C., u. T. Tol: Philips techn. Rdsch. **14**, 37 (1952).

Zeitschrift für Physik, Bd. 146, S. 9—26 (1956)

Physics Department, Allahabad University, Allahabad, India

A macroscopic theory of He^3-He^4 mixtures

By

BIPIN KUMAR AGARWAL

With 10 figures in the text

(Eingegangen am 30. April 1956)

A macroscopic theory of liquid He^3-He^4 mixtures is developed, analogous to the smoothed potential theory of HEER and DAUNT, when the energy spectrum has the generalized form $E = A p^{1/r}$. Taking r to be a function of atomic volumes of the two isotopes in the mixture, the observed data on the shift of lambda temperature, vapour pressure, heat of mixing etc. is accounted for satisfactorily. A quantitative agreement between the theory and measurements of specific heat, normal fluid density and second sound velocity in mixtures is reached by taking a temperature dependent effective mass of He^4 particles below the lambda temperature, for which a physical picture is provided. Calculations on second sound velocity show that He^3 moves with the same velocity as the normal component of He^4, which is in agreement with the heat flush experiments.

I. Introduction

After the discovery of isotope He^3 by ALVAREZ and CORNOG [*4*] it was suggested by POLLARD and DAVIDSON [*34*], FRANCK [*15*], and by LANE et al. [*25*] that a possible choice between the theories of LONDON [*26*] and LANDAU [*23*] on the liquid helium II could be made by studying the superfluid behaviour of the helium isotopes in solution. If the LONDON theory were correct, He^3 having an odd particle structure should obey FERMI-DIRAC statistics and therefore, only the He^4 atoms should show superfluid properties below the lambda point. The first confirmation of this conclusion was provided by DAUNT, PROBST, JOHNSTON, ALDRICH and NIER [*11*], and by DAUNT, PROBST and JOHNSTON [*10*], who demonstrated that He^3 did not partake in superfluid flow in solution over solid surfaces or through narrow slits. The "heat flush" effect observed by LANE and his co-workers [*25*] showed in a rather convincing way that He^3 atoms are dragged only by the normal He^4 atoms. LANDAU and POMERANCHUK [*24*] have tried to interpret these experiments by suggesting that for dilute solutions He^3 atoms may be regarded as impurity particles which would not partake in the superfluid flow. However, the more recent experiments of OSBORNE, WEINSTOCK and ABRAHAM [*32*] on pure liquid He^3 and those of DAUNT and HEER [*9*] on 90 percent He^3 solutions have firmly established the fundamental importance of statistics in the theory of superfluids by showing that He^3

did not exhibit superfluidity even down to 0·25° K. In view of this evidence, the importance of theoretical investigations of the properties of mixtures of He^3 in liquid He^4 need hardly be emphasized.

Recently HEER and DAUNT [*17*] put forward the idea that the behaviour of He^3-He^4 liquid mixture could be described by assuming it to be an ideal mixture of a degenerate perfect BOSE-EINSTEIN gas and a non-degenerate perfect FERMI-DIRAC gas. The perfect BOSE-EINSTEIN gas is supposed to be situated in a smoothed potential well of depth $-\chi_4^0$ and the perfect FERMI-DIRAC gas in a smoothed potential well of depth $-\chi_3^0$. Assuming the liquids to be incompressible and forming statistically independent systems in the mixture, they have shown that there is a rough agreement between the theoretical predictions and the observations of the variation of T_λ, the lambda temperature of mixture, with X, the mole fraction of He^3, and also of the variation of the total vapour pressure of mixture with temperature, if a perfect gas spectrum $E=p^2/2m$ is employed. It has been pointed out by the author [*3*] that for liquids the use of perfect gas spectrum can only be a very poor approximation. The "equivalent gas" may be regarded to have a generalized relation between energy and momentum different from $E=p^2/2m$. The generalized spectrum is given the form [*3*]

$$E = A\,p^{1/r}, \tag{1}$$

where A and r are parameters. This reduces to the perfect gas spectrum if $A = 1/2m$ and $r = 1/2$.

The aim of this paper is the construction of an empirical macroscopic theory for He^3-He^4 mixtures, analogous to and generalizing that given by HEER and DAUNT [*17*], which would yield theoretical values of quantities like the shift of lambda temperature due to He^3 admixture, vapour pressure, distribution coefficient, heat of mixing, specific heat and velocity of second sound, in quantitative agreement with the observed data.

II. The free energy of mixtures

For solutions we assume that He^3 can be regarded as a FERMI-DIRAC gas in a constant potential well $-\chi_3^0$, and He^4 as a BOSE-EINSTEIN gas in a constant potential well $-\chi_4^0$. We also assume that in the mixture the liquids are incompressible and form statistically independent systems. Therefore, the total volume V of the solution and the total potential χ can be written as

$$\left.\begin{aligned} V &= N_3 V_3^0 + N_4 V_4^0, \\ \chi &= N_3\,\chi_3^0 + N_4\,\chi_4^0, \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

where V_3^0 and V_4^0 are the volumes per atom of He^3 and He^4, respectively.

The energy spectrum being given by eq. (1), the generalized distribution laws are of the form

$$N_n(E)\,dE = \frac{V_n^0 Q_n E^{3r-1}\,dE}{\frac{1}{B_n^0}\exp\left[\frac{E}{kT} - \frac{\chi_n^0}{kT}\right] \pm 1}, \qquad n = 3, 4, \tag{3}$$

where,

$$Q_{3,4} = \frac{4\pi r\, g_{3,4}}{h^3 A_{3,4}^{3r}}, \tag{4}$$

g being the weight factor equal to 1 for He⁴ and to 2 for He³. It is easily seen that conditions for the occurrence of extreme degeneracy are

$$\left.\begin{aligned} B_4^0 \exp\left(\frac{\chi_4^0}{kT}\right) &= B_4^{0*} = 1, \\ B_3^0 \exp\left(\frac{\chi_3^0}{kT}\right) &= B_3^{0*} \gg 1. \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

Corresponding to the generalized distribution laws (3), following KOTHARI and SINGH [22], we can write the HELMHOLTZ free energy for He⁴ as

$$F_{4+}^0 = -N_4\chi_4^0 - N_4 kT\left[1 - \log B_{04}^{0*} + b_2 B_{04}^{0*} + \frac{b_3}{2}(B_{04}^{0*})^2 + \cdots\right], \tag{6}$$

$$F_{4-}^0 = -N_4\chi_4^0 - N_4 kT\frac{\zeta(3r+1)}{B_{04}^{0*}}, \tag{7}$$

where the superscript zero (0) indicates that the quantities refer to pure liquid, the suffix (+) denotes the non-degenerate case and suffix (−) denotes the degenerate case. ζ is the RIEMANN zeta-function. The coefficients B_{04}^{0*} and b_2, b_3, etc. are given by

$$B_{04}^{0*} = \sum_n \frac{(B_4^{0*})^n}{n^{3r}} = \frac{N_4}{\Gamma(3r)\, Q_4 (kT)^{3r} N_4 V_4^0}, \tag{8}$$

$$b_2 = \frac{1}{2^{3r+1}}, \qquad b_3 = \frac{2}{3^{3r+1}} - \frac{1}{4^{3r}}. \tag{9}$$

It has been shown by HEER and DAUNT [17] and by DAUNT [8] that for solutions upto about 20 percent concentration and for temperatures above about 1·0° K we may consider He³ liquid as essentially Boltzmannian. For higher concentrations or at lower temperatures it may be necessary to take into account the effect of degeneracy in the FERMI-DIRAC system. Therefore, for temperature range above 1·2° K we can write down the expression for the HELMHOLTZ free energy of He³ in dilute mixtures as

$$F_3^0 = -N_3\chi_3^0 - N_3 kT + N_3 kT\,[\log B_{03}^{0*}], \tag{10}$$

where,

$$B_{03}^{0*} = \frac{N_3}{\Gamma(3r)\, Q_3 (kT)^{3r} N_3 V_3^0}. \tag{11}$$

Eqs. (6), (7) and (10) yield the following expressions for the free energy of the *total* system

$$\left.\begin{aligned} F_- = &- N_3 \chi_3^0 - N_4 \chi_4^0 - N_3 k T + N_3 k T \log B_{03}^* - \\ &- \Gamma(3r)\, Q_4 (k T)^{3r+1} \cdot \zeta(3r+1)\,(N_3 V_3^0 + N_4 V_4^0), \end{aligned}\right\} \tag{12}$$

$$\left.\begin{aligned} F_+ = &- N_3 \chi_3^0 - N_4 \chi_4^0 - N_3 k T + N_3 k T \log B_{03}^* - \\ &- N_4 k T \left[1 - \log B_{04}^* + b_2 B_{04}^* + \frac{b_3}{2} (B_{04}^*)^2 + \cdots\right]. \end{aligned}\right\} \tag{13}$$

Knowing the expressions for the HELMHOLTZ free energy, other thermodynamic functions can be readily obtained.

III. The lambda temperature of mixtures

The temperature at which condensation begins in the mixture is determined by eqs. (5) and (8) with the difference that for mixtures the volume $N_4 V_4^0$ of pure liquid He^4 has to be replaced by the volume $N_3 V_3^0 + N_4 V_4^0$ of the liquid He^3—He^4 mixture. Thus

$$\left.\begin{aligned} T_\lambda &= \frac{1}{k}\left[\frac{N_4}{\Gamma(3r)\, Q_4 \zeta(3r)\,(N_3 V_3^0 + N_4 V_4^0)}\right]^{1/3r}, \\ &= \frac{1}{k}\left[\frac{1}{\Gamma(3r)\, Q_4 \zeta(3r)\, V_4^0}\right]^{1/3r} \cdot \left[\frac{N_4 V_4^0}{N_3 V_3^0 + N_4 V_4^0}\right]^{1/3r}, \\ &= T_\lambda^0 \left[\frac{N_4 V_4^0}{N_3 V_3^0 + N_4 V_4^0}\right]^{1/3r}, \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

where T_λ^0 is the lambda temperature for pure liquid He^4. It will be noted that this equation is same as eq. (7) of the previous paper [*3*]. We have seen that this equation yields values of T_λ in quantitative agreement with the recent experimental values [*20*], [*14*], [*18*], [*7*], if r is taken to be a function of the form [*3*]

$$r = r_0 \frac{V_3^0}{V_4^0}, \tag{15}$$

where r_0 is the value of r for perfect gas spectrum. Fig. 1 shows the calculated values of T_λ/T_λ^0 according to eqs. (14) and (15) plotted against X, the mole fraction of He^3 defined by

$$X = \frac{N_3}{N_3 + N_4}. \tag{16}$$

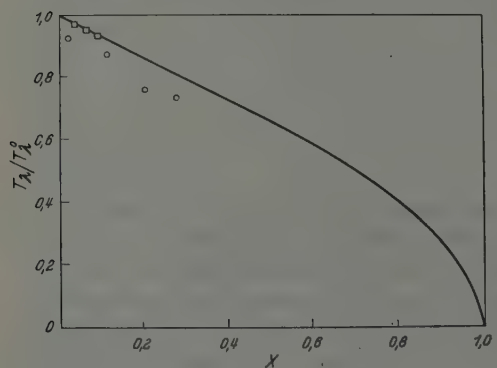


Fig. 1. The variation of T_λ/T_λ^0 with X. Solid curve: Present theory. □ Experiments by DASH and TAYLOR [7]. ○ Experiments by ABRAHAM et al [2]

Experimental points included in the figure are due to DASH and TAYLOR [*7*] and ABRAHAM, WEINSTOCK and OSBORNE [*2*].

In deducing eq. (14) we have assumed that the lambda transitions in pure liquid He^4 or those of the He^3—He^4 mixtures are connected with the momentum space condensation of the He^4 atoms alone. This may be justified on the basis that we have regarded He^3 and He^4 to be forming statistically independent assemblies in the mixture. Since the interaction between the He^3 and He^4 atoms has been neglected, the decrease in the condensation temperature of the mixture may be associated with the decrease in the concentration of He^4 atoms from $N_4/(N_4 V_4^0)$ to $N_4/(N_3 V_3^0 + N_4 V_4^0)$ which results in the decrease of the strength of the attractive statistical forces existing between them.

The slope of the T_λ versus X curve can be written as

$$\frac{dT_\lambda}{dX} = -\frac{T_\lambda^0}{3r}\frac{V_3^0}{V_4^0}\frac{(1-X)^{(1-3r)/(3r)}}{\left[1+X\left(\frac{V_3^0}{V_4^0}-1\right)\right]^{(1+3r)/(3r)}}, \tag{17}$$

from eq. (14) by differentiating it with respect to mole fraction X defined by eq. (16). For very low concentrations this reduces to

$$\left(\frac{\partial T_\lambda}{\partial X}\right)_{X\to 0} = -\frac{T_\lambda^0}{3r}\frac{V_3^0}{V_4^0}. \tag{18}$$

The Table 1 shows the calculated value of the shift of lambda temperature according to eqs. (15) and (18) for the two cases (I) present model, and

Table 1. *Initial slope of T_λ vs. X curve*

Author	Heer and Daunt calc.	Present calc.	Dash and Taylor exp.
dT_λ/dX (deg./mol.)	$-1{\cdot}98$	$-1{\cdot}46$	$-1{\cdot}47 \pm 0{\cdot}03$

(II) Heer and Daunt's model, together with the most recent experimental value of Dash and Taylor [7].

IV. The vapour pressure of mixtures

Replacing $N_4 V_4^0$ by $N_3 V_3^0 + N_4 V_4^0$ in eq. (8), we have for the case of mixtures

$$B_{04}^* = \frac{N_4}{\Gamma(3r)\, Q_4 (kT)^{3r} (N_3 V_3^0 + N_4 V_4^0)}. \tag{19}$$

With the help of eq. (14) this reduces to

$$B_{04}^* = \zeta(3r)\left(\frac{T_\lambda}{T}\right)^{3r}. \tag{20}$$

Combining eqs. (12), (13) and (20), we can express free energy of the total system as:

Below the lambda point,

$$\left.\begin{aligned} F_- = &- N_3 \chi_3^0 - N_4 \chi_4^0 - N_3 kT + N_3 kT \log B_{03}^* - \\ &- \Gamma(3r)\, Q_4 (kT)^{3r+1} \zeta(3r+1)(N_3 V_3^0 + N_4 V_4^0). \end{aligned}\right\} \tag{21}$$

Above the lambda point,

$$\left.\begin{aligned} F_+ = &- N_3 \chi_3^0 - N_4 \chi_4^0 - N_3 kT + N_3 kT \log B_{03}^* - \\ &- N_4 kT \left[1 - \log \zeta(3r) - \log \left(\frac{T_\lambda}{T}\right)^{3r} + b_2 \zeta(3r) \left(\frac{T_\lambda}{T}\right)^{3r} + \right. \\ &\left. + \frac{b_3}{2} \{\zeta(3r)\}^2 \left(\frac{T_\lambda}{T}\right)^{6r} + \cdots \right]. \end{aligned}\right\} \tag{22}$$

At ordinary pressures the GIBBS function G of the liquid is

$$G = F + pV = F + p(N_3 V_3^0 + N_4 V_4^0) \simeq F. \tag{23}$$

With this approximation the calculation of the partial vapour pressures, following HEER and DAUNT [17] or BHAGAT and KATTI [5], is straightforward. The partial potentials in the liquid phase are given by

$$\mu_3^L = \left(\frac{\partial G}{\partial N_3}\right)_{Tp} = \left(\frac{\partial G}{\partial N_3}\right)_{TV_3^0 V_4^0} \simeq \left(\frac{\partial F}{\partial N_3}\right)_{TV_3^0 V_4^0}, \tag{24}$$

etc.

1. Below the lambda temperature. Using eqs. (7), (10) and (24) the partial potentials become, for the pure liquids He^3 and He^4 separately,

$$\mu_{4-}^{0L} = - \chi_4^0 - Q_4 V_4^0 \Gamma(3r) \zeta(3r+1)(kT)^{3r+1}, \tag{25}$$

$$\mu_{3-}^{0L} = - \chi_3^0 - kT - kT \log [Q_3 \Gamma(3r) V_3^0 (kT)^{3r}], \tag{26}$$

and using eqs. (21) and (24) for the mixtures,

$$\mu_{4-}^L = - \chi_4^0 - Q_4 \Gamma(3r) \zeta(3r+1) V_4^0 (kT)^{3r+1} - \frac{N_3 V_4^0}{N_3 V_3^0 + N_4 V_4^0} kT, \tag{27}$$

$$\left.\begin{aligned} \mu_{3-}^L = &- \chi_3^0 - \frac{N_3 V_3^0}{N_3 V_3^0 + N_4 V_4^0} kT + kT \log \frac{N_3}{N_3 V_3^0 + N_3 V_4^0} - \\ &- kT \log [Q_3 \Gamma(3r)(kT)^{3r}] - Q_4 \Gamma(3r) \zeta(3r+1) V_3^0 (kT)^{3r+1}. \end{aligned}\right\} \tag{28}$$

The equilibrium conditions are

$$\left.\begin{aligned} \mu_3^L - \mu_3^{0L} &= \mu_3^v - \mu_3^{0v} = kT \log \frac{p_3}{p_3^0}, \\ \mu_4^L - \mu_4^{0L} &= \mu_4^v - \mu_4^{0v} = kT \log \frac{p_4}{p_4^0}. \end{aligned}\right\} \tag{29}$$

The superscript v refers to the vapour phase, p_3 and p_4 denote the partial vapour pressures and p_3^0 and p_4^0 the full vapour pressures of liquid He^3 and He^4, respectively.

On combining eqs. (25) to (29) we obtain for the partial vapour pressures

$$\frac{p_3}{p_3^0} = C_3 \exp\left[C_4 - \frac{V_3^0}{V_4^0}\frac{\zeta(3r+1)}{\zeta(3r)}\left(\frac{T}{T_\lambda}\right)^{3r} C_4\right], \tag{30}$$

$$\frac{p_4}{p_4^0} = \exp\left[-\frac{V_4^0}{V_3^0} C_3\right], \tag{31}$$

where,

$$C_3 = \frac{N_3 V_3^0}{N_3 V_3^0 + N_4 V_4^0}, \quad \text{and} \quad C_4 = \frac{N_4 V_4^0}{N_3 V_3^0 + N_4 V_4^0}. \tag{32}$$

2. *Above the lambda temperature.* Using eqs. (6) and (24) we obtain for the partial potential for the pure liquid He^4

$$\left.\begin{aligned} \mu_{4+}^{0L} = -\chi_4^0 - kT\Big[1 - \log\Big\{\zeta(3r)\left(\frac{T_\lambda^0}{T}\right)^{3r}\Big\} + b_2\zeta(3r)\left(\frac{T_\lambda^0}{T}\right)^{3r} + \\ + \frac{b_3}{2}\{\zeta(3r)\}^2\left(\frac{T_\lambda^0}{T}\right)^{6r} + \cdots\Big], \end{aligned}\right\} \tag{33}$$

where we have substituted $B_{04}^{0*} = \zeta(3r)(T_\lambda^0/T)^{3r}$.

Combining eqs. (22) and (24) we get for the partial potentials in the case of mixtures

$$\left.\begin{aligned} \mu_{4+}^{L} = -\chi_4^0 - C_3\frac{V_4^0}{V_3^0}kT - kT\Big[C_4 - \log\Big\{\zeta(3r)\left(\frac{T_\lambda}{T}\right)^{3r}\Big\} + \\ + (1+C_3)\,b_2\zeta(3r)\left(\frac{T_\lambda}{T}\right)^{3r} + (1+2C_3)\frac{b_3}{2}\{\zeta(3r)\}^2\left(\frac{T_\lambda}{T}\right)^{6r} + \cdots\Big], \end{aligned}\right\} \tag{34}$$

$$\left.\begin{aligned} \mu_{3+}^{L} = -\chi_3^0 - C_3 kT + kT\log B_{03}^{*} - C_4\frac{V_3^0}{V_4^0}kT \times \\ \times\Big[1 - b_2\zeta(3r)\left(\frac{T_\lambda}{T}\right)^{3r} - b_3\{\zeta(3r)\}^2\left(\frac{T_\lambda}{T}\right)^{6r} - \cdots\Big], \end{aligned}\right\} \tag{35}$$

remembering that T_λ is a function of N_3 and N_4. On combining eqs. (26), (29), (33), (34), and (35) we obtain for the partial vapour pressures

$$\left.\begin{aligned} \frac{p_3}{p_3^0} = C_3\exp\Big[\Big(1 - \frac{V_3^0}{V_4^0}\Big)C_4 + b_2\zeta(3r)\frac{V_3^0}{V_4^0}\left(\frac{T_\lambda}{T}\right)^{3r} C_4 + \\ + b_3\{\zeta(3r)\}^2\frac{V_3^0}{V_4^0}\left(\frac{T_\lambda}{T}\right)^{6r} C_4 + \cdots\Big], \end{aligned}\right\} \tag{36}$$

$$\left.\begin{aligned} \frac{p_4}{p_4^0} = C_4\exp\Big[\Big(1 - \frac{V_4^0}{V_3^0}\Big)C_3 - b_2\zeta(3r)\Big\{1 + C_3 - \frac{1}{C_4}\Big\}\left(\frac{T_\lambda}{T}\right)^{3r} - \\ - \frac{b_3}{2}\{\zeta(3r)\}^2\Big\{1 + 2C_3 - \frac{1}{C_4^2}\Big\}\left(\frac{T_\lambda}{T}\right)^{6r} - \cdots\Big]. \end{aligned}\right\} \tag{37a}$$

For the temperature range $T_\lambda^0 \geqq T \geqq T_\lambda$, the value of p_4/p_4^0 is given by

$$\mu_{4+}^{L} - \mu_{4-}^{0L} = kT\log\frac{p_4}{p_4^0}.$$

Therefore, for such temperatures, we have

$$\left.\begin{aligned}\frac{p_4}{p_4^0} = C_4 \exp\Big[& -C_4 - C_3 \frac{V_4^0}{V_3^0} + \frac{\zeta(3r+1)}{\zeta(3r)} \left(\frac{T}{T_\lambda^0}\right)^{3r} + \\ & + \log\left\{\zeta(3r)\left(\frac{T_\lambda^0}{T}\right)^{3r}\right\} - (1+C_3)\, b_2 \zeta(3r) \left(\frac{T_\lambda}{T}\right)^{3r} - \\ & - (1+2C_3)\frac{b_3}{2}\{\zeta(3r)\}^2 \left(\frac{T_\lambda}{T}\right)^{6r} - \cdots\Big].\end{aligned}\right\} \quad (37b)$$

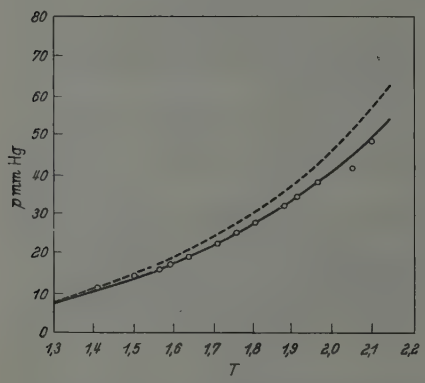


Fig. 2. Relation between total vapour pressure and temperature for a 9·49 percent solution. Broken curve: HEER and DAUNT's theory. Solid curve: Present theory. Experimental points: SOMMERS [35] unsmoothed data

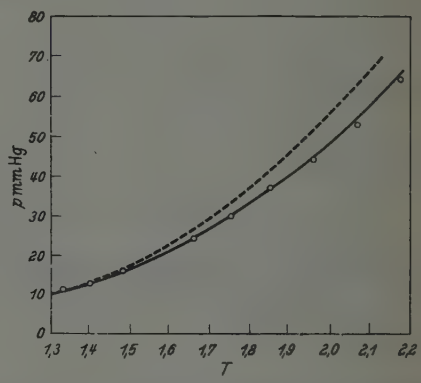


Fig. 3. Relation between total vapour pressure and temperature for a 13·0 percent solution. Broken curve: HEER and DAUNT's theory. Solid curve: Present theory. Experimental points: SOMMERS [35] unsmoothed data

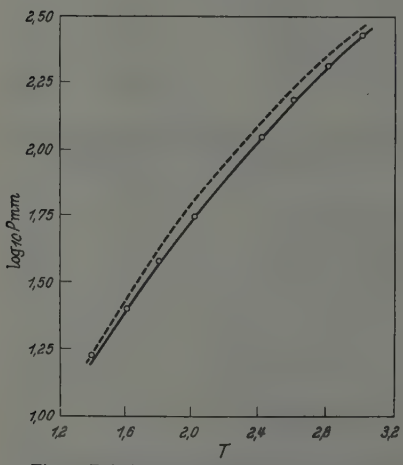


Fig. 4. Relation between total vapour pressure and temperature for a 20 percent solution. Broken curve: HEER and DAUNT's theory. Solid curve: Present theory. Experimental points: WEINSTOCK et al [39] (20·3%)

Using the observed values of SYDORIAK et al. [37], ABRAHAM, OSBORNE and WEINSTOCK [1], and VAN DIJK and SHOENBERG [13] for the saturated vapour pressures, the total vapour pressure $p = p_3 + p_4$ has been computed with eqs. (30), (31), (36) and (37) for 9·49, 13·0 and 20·0 percent solutions. Figs. 2, 3 and 4 show the results of these calculations together with the observed values of SOMMERS [35] for 9·49 and 13·0 percent solutions and of WEINSTOCK, OSBORNE and ABRAHAM [39] for 20·3 percent solution. It is seen that for low temperatures the present model and HEER and DAUNT's theory both give values close to the

experimental points, while at higher temperatures, where the accuracy of measurements is comparatively good, the experimental points collect on the curve due to the present theory.

The above discussion of vapour pressure data clearly shows that eq. (15), expressing the choice of function r, is valid over a wide range of temperature and of He^3 concentration.

V. The equilibrium between liquid and vapour

The concentration in the vapour phase C_v, and the concentration in the liquid phase C_L, are determined by

$$\left.\begin{aligned} C_v &= \frac{N_3^v}{N_4^v} = \frac{p_3}{p_4}, \\ \text{and} \quad C_L &= \frac{N_3}{N_4}, \end{aligned}\right\} \tag{38}$$

respectively. The concentration ratio in the vapour divided by that in the liquid gives the distribution coefficient

$$\frac{C_v}{C_L} = \frac{p_3/p_4}{N_3/N_4}, \tag{39}$$

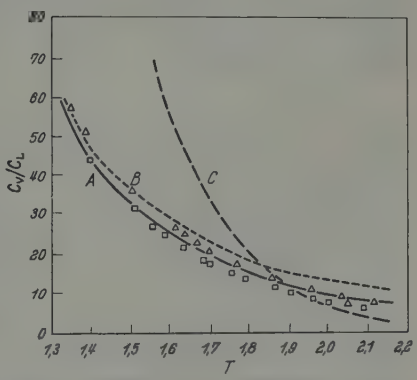


Fig. 5. Relation between distribution coefficient C_v/C_L and temperature. *A* Present model. *B* Heer and Daunt's theory. *C* de Boer and Gorter's theory (1·98%). Experimental points: Sommers's unsmoothed data. △ 1·98% solution, □ 9·49% solution

From eqs. (30), (31), (36), (37) and (39) we have for dilute solutions ($N_3 \ll N_4$):

Below the lambda point,

$$\frac{C_v}{C_L} = \frac{V_3^0}{V_4^0}\frac{p_3^0}{p_4^0}\exp\left[1 - \left(\frac{T}{T_\lambda}\right)^{3r}\frac{\zeta(3r+1)}{\zeta(3r)}\frac{V_3^0}{V_4^0}\right]. \tag{40}$$

Above the lambda point,

$$\left.\begin{aligned} \frac{C_v}{C_L} = \frac{V_3^0}{V_4^0}\frac{p_3^0}{p_4^0}\exp\Bigg[1 - \frac{V_3^0}{V_4^0} + b_2\zeta(3r)\left(\frac{V_3^0}{V_4^0}\right)\left(\frac{T_\lambda^0}{T}\right)^{3r} + \\ + b_3\{\zeta(3r)\}^2\left(\frac{V_3^0}{V_4^0}\right)\left(\frac{T_\lambda^0}{T}\right)^{6r} + \cdots\Bigg]. \end{aligned}\right\} \tag{41}$$

The presence of "heat flush" effect upset all the earlier experiments devised to measure the distribution coefficient. Most reliable and extensive experimental investigation of distribution coefficient has been carried out by Sommers [35] who succeeded in overcoming the difficulty by an ingenious method in which dealing with liquid and vapour simultaneously while in equilibrium is avoided. His measurements cover the temperature range 1·2° K to 2·2° K and a wide range of He^3 concentrations. However, with the existing data the dependence of distribution

coefficient on concentration is not clear. Therefore, we have calculated values of C_v/C_L only for very dilute solutions assuming that $T_\lambda \simeq T_\lambda^0$. The calculated values have been plotted in Fig. 5. The experimental points included in the graph are SOMMERS' unsmoothed data [*35*]. The figure also contains the theoretical curves due to the theories of DAUNT and HEER, and of DE BOER and GORTER [*6*] (1·98% solution). Most of the experimental points have crowded along the curve due to the present model. DAUNT, TSENG and HEER [*12*] pointed out that in the temperature range 1·8° K to 2·2° K the observed results lie between the prediction of the theories of DAUNT and HEER and of DE BOER and GORTER. It is satisfying to note that the curve according to the present model lies between the curves according to these two theories in this temperature range.

VI. The heat and specific heat of mixing

With the help of thermodynamic relation $U = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)$ and eqs. (6), (7), (10), (14), (21) and (22) we can write the total energy of the separate fluids as well as of the mixture, both below and above the lambda temperature T_λ^0. A little calculation will show that the energy of mixing (ΔU) is given by:

Below the lambda temperature,

$$(\Delta U)_- = U_- - U_-^0 = (3r)\, X R T \frac{V_3^0}{V_4^0} \frac{\zeta(3r+1)}{\zeta(3r)} \left(\frac{T}{T_\lambda^0}\right)^{3r}. \tag{42}$$

Above the lambda temperature,

$$\left.\begin{aligned}(\Delta U)_+ &= U_+ - U_+^0 \\ &= (3r)\, X R T \frac{V_3^0}{V_4^0}\left(\frac{T_\lambda}{T}\right)^{3r}\left[b_2\zeta(3r) + 2b_3\{\zeta(3r)\}^2\left(\frac{T_\lambda}{T}\right)^{3r} + \cdots\right].\end{aligned}\right\} \tag{43}$$

For dilute solutions we can take $T_\lambda \simeq T_\lambda^0 \simeq 2{\cdot}186°$ K in calculating the value of ΔU from eq. (43).

In Fig. 6 is shown the plot of $(\Delta U)_{\text{molar}}$ in cal/mole He^3 against temperature according to (I) VAN LAAR's theory, (II) DE BOER and GORTER's theory, (III) HEER and DAUNT's theory, and (IV) present theory. The curves according to first two theories have been taken from the work of NANDA [*31*]. In the last two theories no distinction need be made between energy of mixing and heat of mixing due to the assumption $F \simeq G$ made earlier. It is seen that the curve computed according to the present theory lies between the curve given by HEER and DAUNT's theory and that given by DE BOER and GORTER's theory. Therefore, the variation of ΔU with temperature is free from either under or over estimation. So far only a single experimental value on the heat

of mixing is available due to SOMMERS, KELLER and DASH [*36*]. The predictions according to various theories being widely different only more experimental data will decide the correct model.

Recently NANDA [*30*] has pointed out that as extensive measurements on the heat of mixing may not be easily possible due to the nonavailability of pure He^3 in substantial quantities, it would be of advantage to collect data on the specific heat of mixing. The expression

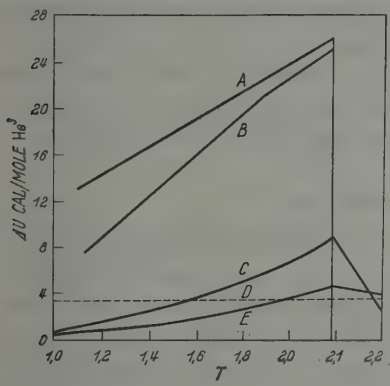


Fig. 6

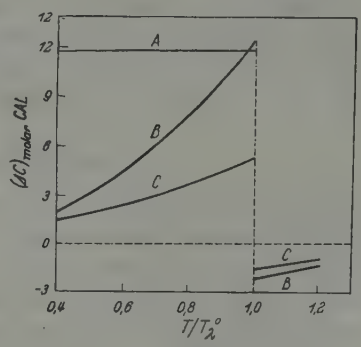


Fig. 7

Fig. 6. The calculated values of $(\Delta U)_{\text{molar}}$, the heat of mixing of He^3 in liquid He^4 for dilute solutions, against temperature. *A* DE BOER and GORTER's theory (infinite dilution). *B* DE BOER and GORTER's theory (1%). *C* Present theory. *D* VAN LAAR's theory. *E* HEER and DAUNT's theory

Fig. 7. The variation of $(\Delta C)_{\text{molar}}$ with temerature for $X \to 0$. *A* DE BOER and GORTER's theory. *B* Present theory. *C* HEER and DAUNT's theory

for the specific heat of mixing can be obtained from eqs. (42) and (43) in the following way:

Below the lambda temperature,

$$\left.\begin{aligned} C_{\text{mix}} &= d(\Delta U)/d\,T \\ &= 3\gamma\,(3\gamma+1)\,X\,R\,\frac{\zeta(3\gamma+1)}{\zeta(3\gamma)}\,\frac{V_3^0}{V_4^0}\left(\frac{T}{T_\lambda^0}\right)^{3\gamma}. \end{aligned}\right\} \tag{44}$$

Above the lambda temperature,

$$\left.\begin{aligned} C_{\text{mix}} = &-(3\gamma)\,X\,R\,\frac{V_3^0}{V_4^0}\left(\frac{T_\lambda}{T}\right)^{3\gamma}\times \\ &\times\left[(3\gamma-1)\,b_2\,\zeta(3\gamma)+(6\gamma-1)\,2\,b_3\{\zeta(3\gamma)\}^2\left(\frac{T_\lambda}{T}\right)^{3\gamma}+\cdots\right]. \end{aligned}\right\} \tag{45}$$

For infinitely dilute solutions $(X \to 0)$, we can take $T_\lambda \simeq T_\lambda^0$ and then the specific heat of mixing changes sign at this temperature. For finite concentrations, however, this discontinuity would change to a smooth transition.

When the calculated values of $(\Delta C)_{\text{molar}} = \frac{C_{\text{mix}}}{X}$ are plotted against temperature, Fig. 7, together with the theoretical curve according to

DE BOER and GORTER'S model (see NANDA [*30*]), some interesting results follow. It is found that values according to the present model lie close to the values according to the theory of HEER and DAUNT, at lower temperatures. At higher temperatures they lie close to those given by the theory of DE BOER and GORTER. This result is important in view of the fact that predictions, regarding the vapour pressure and distribution coefficient, according to the theory of HEER and DAUNT are in agreement with experimental values at lower temperatures, while according to the theory of DE BOER and GORTER they agree better at higher temperatures. It is proposed, therefore, that experimental measurements of the specific heat of mixing would throw invaluable light on the selection of a suitable model for He^3—He^4 mixtures.

VII. The specific heat

Some very valuable information regarding the behaviour of liquid He^3—He^4 mixtures can be obtained from the experimental and theoretical study of the specific heat as a function of temperature and concentration. The nonavailability of He^3 in large quantities offered several practical difficulties for such measurements. However, the data on the specific heat of dilute solutions has been recently reported by DOKOUPIL et al. [*14*] and KAPADNIS and DOKOUPIL [*18*]. Their specific heat measurements are dependable in the temperature range $1{\cdot}2°$ to $1{\cdot}8°$ K. Therefore, it is worthwhile to offer a theoretical interpretation to these results in the specified temperature range, according to the present model.

Knowing the total energy of the mixture we easily get the expression for specific heat, by applying the thermodynamic relation $C = (dU/dT)_v$, as

$$C = (3r)(3r+1)\frac{\zeta(3r+1)}{\zeta(3r)}kN_4\left(\frac{T}{T_\lambda}\right)^{3r} + (3r)\,kN_3. \tag{46}$$

Now, it is found that eq. (46) would yield the values of specific heat in accord with the observations if it is assumed that in the liquid state He^4 atoms cluster into a large "molecule" while He^3 atoms remain free. This means that the number of BOSE-EINSTEIN particles should be taken as N_4/ν rather than N_4 while studying specific heat and transport properties. The factor ν may be interpreted as the "mass factor" so that $m_4^* = \nu m_4$ where m_4 is the atomic mass and m_4^* is the effective mass of He^4 particles. Following TEMPERLEY [*38*], it is reasonable to postulate that only the condensed BOSE-EINSTEIN gas would show this strong "sedimentation" effect, which would be almost absent above the transition temperature T_λ^0. As the temperature is gradually lowered below T_λ^0, we shall find an increase in the number of clusters or molecules at the expense of the number of free atoms. In other words, the value of ν would be 1 at

$T_\lambda^0 \simeq 2{\cdot}186°$ K and then increase with the lowering of temperature. Our method will be to adjust this variation of ν with temperature so as to yield the specific heat values in agreement with the experimental data. The ultimate justification for this step will be found in the fact that this choice would yield values of normal fraction and second sound velocity in accord with the observed values.

In view of the above discussion we can write eq. (46) for the specific heat (per gram) of the mixture as

$$C = (3r)(3r+1)\frac{\zeta(3r-1)}{\zeta(3r)} R \left(\frac{T}{T_\lambda}\right)^{3r} \frac{1-w}{\nu m_4} + (3r) R \frac{w}{m_3}, \tag{47}$$

where w, the fraction of He³ by weight, is given by

$$w = \frac{N_3 m_3}{N_3 m_3 + N_4 m_4} = \frac{m_3 X}{m_3 X + m_4(1-X)}. \tag{48}$$

It is seen that if we take the mass factor as

$$\nu = \alpha T^\beta, \tag{49}$$

where $\alpha = 18{\cdot}2$ and $\beta = -3{\cdot}7$, the calculated values of specific heat are in good quantitative agreement with the observed values in the temperature range $1{\cdot}2°$ to $1{\cdot}8°$ K. In Fig. 8 we have plotted theoretical values of specific heat for 2·50 percent and 7·13 percent solutions against temperature. Experimental points included are the unsmoothed data of Dokoupil et al. [*14*], Kapadnis et al. [*18*]. There is a good agreement between the theoretical predictions and experimental data regarding the variation of specific heat of mixtures with temperature as well as with concentration.

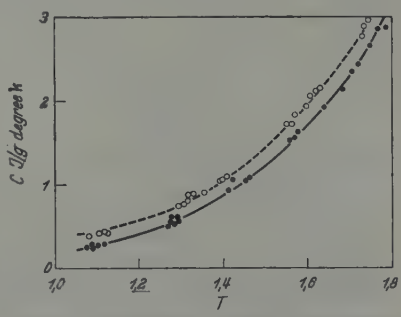


Fig. 8. The specific heat C plotted against temperature. Solid curve: Present theory (2·5% solution). Dotted curve: Present theory (7·13% solution). Experimental points: ● 2·5%, ○ 7·13%

VIII. Normal fluid density and second sound

In the present model we can define the number of normal (uncondensed) He⁴ particles by the relation

$$N_{4n} = \left(\frac{T}{T_\lambda}\right)^{3r} \frac{N_4}{\nu}, \tag{50}$$

This at once leads us to the following expression for the density ratio ϱ_n/ϱ in mixtures

$$\frac{\varrho_n}{\varrho} = \left(\frac{T}{T_\lambda^0}\right)^{3r} \frac{1 + X\left(\frac{V_3^0}{V_4^0} - 1\right)}{1-X} \cdot \frac{1-w}{\nu} + w, \tag{51}$$

which is almost directly measured in moment of inertia experiments. Such measurements (Andronikashvili disk experiments) in liquid He^3 —He^4 mixtures have been recently reported by PELLAM [*33*]. Therefore, we shall attempt to calculate the variation of ϱ_n/ϱ with temperature.

Fig. 9 shows the plot of ϱ_n/ϱ as a function of temperature. The solid curve represents the experimental results of PELLAM [*33*] for a 3·3 percent mixture by weight and the broken curve represents the calculated values of ϱ_n/ϱ according to the present model. In the lower temperature region the theoretical values are somewhat lower than the experimental values. This difference may be due to the fact that at low temperatures the measurements of ϱ_n/ϱ by mechanical methods become unreliable due to the small percentage of the normal constituent present. An improved assessment of theoretical predictions would have been possible if values of ϱ_n/ϱ were available as a function of concentration as well. Pending the publication of such results a detailed discussion must be postponed.

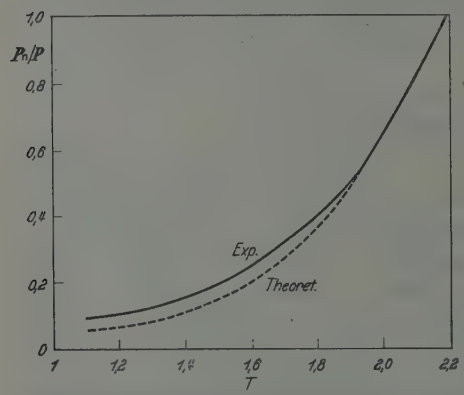


Fig. 9. Variation of ϱ_n/ϱ with temperature, $w = 0{\cdot}033$. Solid curve: Experimental results of PELLAM [*33*]. Broken curve: Present theory

We have seen that the density of normal fluid decreases very rapidly as the temperature is lowered. At temperatures below 1·5° K the moment of inertia of the dragged fluid falls to about 5 percent of the moment of inertia of the apparatus, and the experimental errors are correspondingly large. A more reliable quantity would be the second sound velocity which can be measured more accurately over a wide range of temperature. The measurements of second sound velocity in liquid helium II (pure He^4) have indicated that at low temperatures the normal constituent of the liquid plays an important and predominant role. Earlier it has been pointed out that the motions of He^3 component in the mixtures are related with the normal constituent alone. Therefore, it is natural to expect that addition of even small amounts of He^3 would profoundly affect the second sound velocity. This has been experimentally confirmed by LYNTON and FAIRBANK [*27*] who have shown that the velocity of second sound is increased considerably by the presence of small amounts of He^3.

MIKURA [*29*] has shown, following MAZUR and PRIGOGINE [*28*], that assuming He^3 component and He^4-normal component in the mixtures

to form dynamically one fluid, we can write for dilute mixtures the velocity of second sound $v_{\|}$ as

$$v_{\|}^2 = \frac{x}{1-(1-w)(1-x)} \left[\frac{1-x}{1-x_0} v_{\|}^{0\,2} + 2w(1-x) G_{wx} \left(1 - \frac{G_{xx} G_{TT}}{G_{xT}^2}\right)^{-1} + \right. \\ \left. + \frac{RT}{3} (1-w)(1-x) \frac{w}{x} \right], \tag{52}$$

where x is the fraction of non-condensed particles in the He⁴ component defined, as in eq. (50), by

$$x = \frac{\varrho_{4n}}{\varrho_4} = \left(\frac{T}{T_\lambda}\right)^{3r} \frac{1}{\nu}. \tag{53}$$

v^0 is the second sound velocity in pure He⁴ and x_0 is the normal fraction in pure He⁴ given by an expression corresponding to eq. (53). The notations G_{xx}, G_{wx} etc. are used for the abbreviation of partial derivatives $(\partial^2 G/\partial x^2)_{p,T,w}$, $(\partial^2 G/\partial w\, \partial x)_{p,T}$, etc., respectively. The GIBBS free energy and the entropy S of the solution are given by

$$\left.\begin{aligned} G(p,T,x,w) &= (1-w)\, G_4'(p,T,x,w) + w G_3(p,T,w), \\ S(p,T,x,w) &= (1-w)\, S_4'(p,T,x,w) + w S_3(p,T,w), \end{aligned}\right\} \tag{54}$$

where prime denotes small deviations from the equilibrium values. GORTER [*16*] has given a condition $x(\partial S_4'/\partial x) = S_4'$ which is considered to be true for temperatures above 1·2° K. Extending it to the case of He⁴ component in dilute mixtures we can write, according to the present model, for the part of entropy connected with the He⁴ component in mixture near the equilibrium

$$\left.\begin{aligned} S_4'(p,T,x,w) &= (3r+1) \frac{\zeta(3r+1)}{\zeta(3r)} x \frac{R}{m_4} \\ &= (3r+1) \frac{\zeta(3r+1)}{\zeta(3r)} \left(\frac{T}{T_\lambda}\right)^{3r} \frac{R}{\nu m_4}. \end{aligned}\right\} \tag{55}$$

Applications of the relation $S = -(dG/dT)$ leads us to the equation

$$G_4'(p,T,x,w) = -\frac{\zeta(3r+1)}{\zeta(3r)} T \left(\frac{T}{T_\lambda}\right)^{3r} \frac{R}{\nu m_4} + h(p,x,w), \tag{56}$$

where h is some unknown function not involving T. Then the application of condition $(\partial G/\partial x)_{p,T,w} = (\partial G_4'/\partial x)_{p,T,w} = 0$ for the thermodynamic equilibrium between the two fluids, yields

$$\left.\begin{aligned} G_{xx} &= (1-w) \left(\frac{\partial S_4'}{\partial x}\right)_{p,T,w} \Big/ \left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_{p,w}, \\ G_{xT} &= -(1-w) \left(\frac{\partial S_4'}{\partial x}\right)_{p,T,w}, \\ G_{TT} &= -(1-w) \left(\frac{\partial S_4'}{\partial T}\right)_{p,x,w}, \\ G_{wx} &= (1-w) \left(\frac{\partial S_4'}{\partial x}\right)_{p,x,} \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial w}\right)_{p,x}, \end{aligned}\right\} \tag{57}$$

which are extensions of GORTER's [16] equations to the case of mixtures. From eqs. (14), (48), (49), (50), (52), (55) and (57) we get, for dilute solutions

$$\left.\begin{aligned} v_{\parallel}^{2} = & \left[\frac{x}{1-(1-w)(1-x)} \cdot \frac{1-x}{1-x_0} \cdot v_{\parallel}^{02}\right] + \frac{1}{1-(1-w)(1-x)} \times \\ & \times \left[-\frac{3\gamma+1}{3\gamma-\beta} \frac{\zeta(3\gamma+1)}{\zeta(3\gamma)} \frac{V_3^0}{V_3^0} x + 1\right] \cdot \frac{RT}{3} (1-w)(1-x)\, w, \end{aligned}\right\} \quad (58)$$

which may be written, for convenience, as

$$v_{\parallel}^{2} = \left[\frac{x}{1-\vartheta} \cdot \frac{1-x}{1-x_0} v_{\parallel}^{02}\right] + \frac{1}{1-\vartheta} [1-\Phi] \frac{RT}{3} \vartheta\, w, \quad (59)$$

where, $\vartheta = (1-w)(1-x)$ and $\Phi = \frac{3\gamma+1}{3\gamma-\beta} \cdot \frac{\zeta(3\gamma+1)}{\zeta(3\gamma)} \frac{V_3^0}{V_4^0} x$.

In writing eq. (58) we have used the following approximation,

$$\left(\frac{\partial T}{\partial w}\right)_{p,x} = -\frac{T}{3\gamma-\beta} \left[\frac{\frac{V_3^0}{V_4^0} \cdot \frac{4}{3(1-w)^2}}{1+\frac{4w}{3-3w} \cdot \frac{V_3^0}{V_4^0}}\right],$$

$$\approx -\frac{T}{3\gamma-\beta} \cdot \frac{4}{3} \cdot \frac{V_3^0}{V_4^0}, \quad \text{for dilute solutions.}$$

In Table 2 we have tabulated the calculated values of $v_{\parallel}$ for mixtures of 0·80%, 0·41%, and 0·21% He^3 concentrations, from eq. (59), together with the smoothed observed values of LYNTON and FAIRBANK [27] for mixtures of same stengths. The last column shows the values of second sound velocity in pure liquid He^4. In Fig. 10 we have compared the theoretical results with the unsmoothed data of LYNTON and FAIRBANK [27] for various concentrations of He^3 in liquid He^4 in the temperature range 1·2° to 2·1° K. It is seen that the agreement of theoretical predictions with observed values is axcellent.

Table 2. *Observed and calculated second sound velocities in mixtures of various He^3-mole fractions (X), at different temperatures*

T	(X=0·0021)		(X=0·0041)		(X=0·008)		$v_{\parallel}^0$
	Obs.	Calc.	Obs.	Calc.	Obs.	Calc.	Obs.
°K	m./sec.		m./sec.		m./sec.		m./sec.
1·2	—	22·1	—	24·5	—	28·3	18·75
1·3	21·5	21·5	23·3	23·3	25·7	26·1	19·28
1·4	21·3	21·2	22·5	22·5	24·4	24·4	19·71
1·5	21·2	21·1	21·9	22·0	23·5	23·6	20·12
1·6	21·1	21·2	21·7	21·8	22.9	22·9	20·50
1·7	—	20·8	—	21·2	21·9	21·9	20·33
1·8	—	20·4	—	20·7	21·1	21·1	20·08
1·9	—	19·1	—	19·3	19·5	19·4	18·90
2·0	—	16·8	—	16·9	—	17·0	16·70
2·1	—	14·1	—	14·1	—	13·9	14·00

It has been pointed out by LYNTON and FAIRBANK [27] and by KING and FAIRBANK [19] that it is necessary to assume an effective mass for He^3 atoms much different from the atomic one and slightly temperature dependent in order to account for the observed variation of the second sound velocity in a He^3—He^4 solution. No theoretical basis has been suggested for accounting for such an effective mass for He^3. However, we have seen in sec. VII that a physical picture may be offered if we assume that only the condensed BOSE-EINSTEN gas would show the strong "sedimentation" effect leading to a temperature dependent effective mass of He^4-molecules, which would be almost absent above the transition temperature T_λ^0. Our calculations on specific heat and on the change of velocity of second sound in solutions have confirmed this viewpoint.

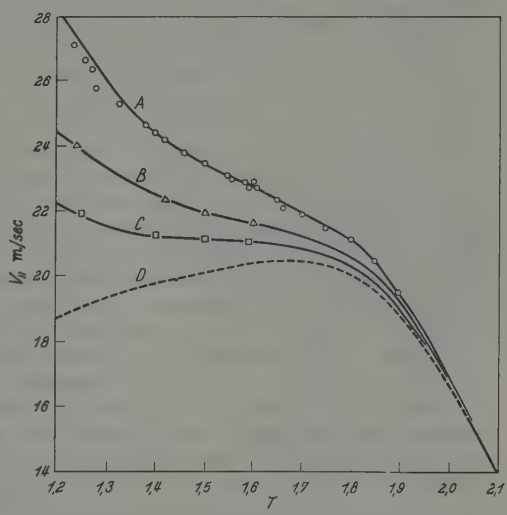


Fig. 10. The velocity of second sound in solutions of He^3 in liquid He^4 as a function of temperature. Theoretical curves are calculated by eq. (59). *A* Present theory ($X = 0{\cdot}0080$). *B* Present theory ($X = 0{\cdot}0041$). *C* Present theory ($X{\cdot}0 = 0021$). *D* Pure liqui He^4. Experimental points: Unsmoothed data of LYNTON and FAIRBANK [27]

Another important point worth noting is that in our calculations we have assumed, following MAZUR and PRIGOGINE [28] and MIKURA [29], that He^3 moves with the same velocity as the normal fraction of He^4 ($v_3 = v_n$). A different viewpoint has been forwarded by KOIDE and USUI [21] who have reached the conclusion that He^3 stands still with the center of gravity of the liquid ($v_3 = 0$). Their considerations apply to temperatures above 1° K. The theory of DE BOER and GORTER also appears to support this conclusion. However, our calculations clearly show that if He^3 is taken to move with the same velocity as the normal part of He^4 in second sound propagation, a very good quantitative agreement between the theory and observations is reached above 1·2° K. This seems to be a more happy situation in view of the heat-flush experiments of LANE et al. [25] which constitute a convincing evidence for the dragging of He^3 atoms by the normal He^4 atoms.

Acknowledgment. The authors thanks Dr. G.B. DEODHAR for hias kind interest in this work, and Dr. V.S. NANDA for the valuable correspondence.

References

[*1*] ABRAHAM, B.M., D.W. OSBORNE and B. WEINSTOCK: Phys. Rev. **80**, 366 (1950). — [*2*] ABRAHAM, B.M., B. WEINSTOCK and D.W. OSBORNE: Phys. Rev. **76**, 864 (1949). — [*3*] AGARWAL, B.K.: Z. Physik (in press). — [*4*] ALVAREZ, L.W., and R. CORNOG: Phys. Rev. **56**, 379, 613 (1939). — [*5*] BHAGAT, S.M., and P.K. KATTI: Proc. Nat. Inst. Sci. India **21**, 21 (1955). — [*6*] BOER, J. DE, and C. J. GORTER: Physica, Haag **16**, 225, 667 (1950). — [*7*] DASH, J. G., and R. D. TAYLOR: Phys. Rev. **99**, 589 (1955). — [*8*] DAUNT, J. G.: Adv. Phys. **1**, 209 (1952). — [*9*] DAUNT, J. G., and C. V. HEER: Phys. Rev. **79**, 46 (1950). — [*10*] DAUNT, J. G., R. E. PROBST and H. L. JOHNSTON: J. Chem. Phys. **15**, 759 (1947). — [*11*] DAUNT, J. G., R. E. PROBST, H. L. JOHNSTON, L. T. ALDRICH and A. O. NIER: Phys. Rev. **72**, 502 (1947). — [*12*] DAUNT, J. G., T. P. TSENGand C. V. HEER: Phys. Rev. **86**, 911 (1952). — [*13*] DIJK, H. VAN, and D. SHOENBERG: Nature, Lond. **164**, 151 (1949). — [*14*] DOKOUPIL, Z., G. VAN SOEST, D. H. N. WANSINK and D. G. KAPADNIS: Physica, Haag **20**, 1181 (1954). — [*15*] FRANCK, J.: Phys. Rev. **70**, 561 (1946). — [*16*] GORTER, C. J.: Physica, Haag **15**, 523 (1949). — [*17*] HEER, C. V., and J. G. DAUNT: Phys. Rev. **81**, 447 (1951). — [*18*] KAPADNIS, D. G., and Z. DOKOUPIL: Conférence de Physique des basses températures, Paris **67** (1955). — [*19*] KING, J. C., and H. A. FAIRBANK: Phys. Rev. **93**, 21 (1954). — [*20*] KING, J. C., and H. A. FAIRBANK: Phys. Rev. **91**, 489 (1953). — [*21*] KOIDE, S., and T. USUI: Progr. Theor. Phys. Japan **6**, 506 (1951). — [*22*] KOTHARI, D. S., and B. N. SINGH: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **178**, 135 (1941). — [*23*] LANDAU, L.: J. Phys. USSR. **5**, 71 (1941); **8**, 1 (1944). — [*24*] LANDAU, L., i I. POMERANCHUK: C. R. Acad. Sci. USSR. **59**, 669 (1948). — [*25*] LANE, C. T., H. A. FAIRBANK, L. T. ALDRICH and A. O. NIER: Phys. Rev. **73**, 256 (1948). — [*26*] LONDON, F.: Nature, Lond. **141**, 643 (1938). — Phys. Rev. **54**, 947 (1938). — [*27*] LYNTON, E. A., and H. A. FAIRBANK: Phys. Rev. **80**, 1043 (1950). — Proc. Internat. Conf. on Low Temp. Phys. Oxford **88** (1951). — [*28*] MAZUR, P., and I. PRIGOGINE: Physica, Haag **17**, 680 (1951). — [*29*] MIKURA, Z.: Progr. Theor. Phys. Japan **11**, 25 (1954). — [*30*] NANDA, V. S.: Phys. Rev. **97**, 571 (1955). — [*31*] NANDA, V. S.: Phys. Rev. **94**, 241 (1954). — [*32*] OSBORNE, D. W., B. WEINSTOCK and B. M. ABRAHAM: Phys. Rev. **75**, 988 (1949). — [*33*] PELLAM, J. R.: Phys. Rev. **99**, 1327 (1955). — [*34*] POLLARD, E., and W. L. DAVIDSON: Applied Nuclear Physics, p. 183. New York J. Wiley & Sons 1942. — [*35*] SOMMERS, H. S.: Phys. Rev. **88**, 113 (1952). — [*36*] SOMMERS, H. S., W. E. KELLER and J. G. DASH: Phys. Rev. **92**, 1345 (1953). — [*37*] SYDORIAK, S. G., E. R. GRILLY and E. F. HAMMEL: Phys. Rev. **75**, 303 (1949). — [*38*] TEMPERLEY, H. N. V.: Proc. Phys. Soc. Lond. A **65**, 619 (1952); **66**, 995 (1953). — [*39*] WEINSTOCK, B., D. W. OSBORNE and B. M. ABRAHAM: Phys. Rev. **77**, 400 (1950).

Zeitschrift für Physik, Bd. 146, S. 27—38 (1956)

Aus dem Ersten Physikalischen Institut der Universität Göttingen

Supraleitung und elektrischer Widerstand neuartiger Zinn-Wismut-Legierungen

Von

W. Buckel und R. Hilsch

Mit 6 Figuren im Text

(Eingegangen am 19. April 1956)

Durch gleichzeitige Kondensation von Zinn und Wismut aus der Dampfphase auf eine kristalline Quarzplatte bei 4° K werden Legierungsschichten erzeugt und ihr elektrischer Widerstand einschließlich der Supraleitung in Abhängigkeit von der Zusammensetzung untersucht. In den zwei Bereichen mit einem Bi-Gehalt von 0 bis 45 und 45 bis 100 At-% wird ausgesprochen verschiedenes Verhalten gefunden. Im ersten Bereich steigt die Übergangstemperatur der Supraleitung bis auf 6,7° K an; im zweiten fällt sie bis auf 6° K ab, den bekannten Wert für abgeschreckt kondensiertes Bi.

Auch beim Tempern unterscheiden sich die Legierungsschichten beider Bereiche wesentlich.

Die Diskussion ergibt, daß Mischkristallbildung bis zu einer Konzentration von 45% Bi erzwungen werden kann (Kristallite >100 Å). Bei höherem Bi-Gehalt treten beide Komponenten in „feinstkristallinem" Zustand auf (Kristallite etwa 40 Å).

§ 1. Einleitung

Eine Gruppe von Arbeiten am hiesigen Institut hat den starken Einfluß von Gitterstörungen auf den elektrischen Widerstand und die Supraleitung nachgewiesen. In diesen Versuchen sind dünne Metallschichten aus der Dampfphase auf sehr kalte Unterlagen kondensiert worden. Durch solche „abschreckende Kondensation" gelingt es einmal, sehr große Störungen im Gitter einzufrieren und damit besonders starke Veränderungen der physikalischen Eigenschaften zu erreichen[1, 2]. Zum andern liefert die gleichzeitige abschreckende Kondensation eines zweiten Metalls (z.B. Cu zum Sn) auch für sehr gitterfremde Zusätze eine so feine Verteilung, wie sie selbst bei stärkster Abschreckung aus der Schmelze nicht erhalten werden kann[3]. Die Supraleitung solcher erzwungener Legierungsschichten ist im allgemeinen eine grundsätzlich andere, als man sie an kompakten Proben gleicher Bruttozusammensetzung beobachtet. Diese eingefrorenen Mischungen sind häufig sehr instabil, und schon bei geringem Erwärmen scheiden sich (z.B. im System Sn mit 10 At-% Cu

[1] Buckel, W., u. R. Hilsch: Z. Physik **131**, 420 (1952).
[2] Buckel, W., u. R. Hilsch: Z. Physik **138**, 109 (1954).
[3] Rühl, W.: Z. Physik **138**, 121 (1954).

bei 20° K) die Komponenten unter charakteristischen Widerstandsänderungen aus. Bei genügendem Tempern wird schließlich auch in den Schichten der Zustand erreicht, der beim Abkühlen aus der Schmelze entsteht.

Abgesehen von wenigen Fällen zeigen gerade die „klassischen" Supraleiter wie Zinn, Blei, Indium, Quecksilber u. a. nur eine sehr geringe Löslichkeit für Fremdmetalle. Aus diesem Grunde ist es nicht möglich an Legierungsproben, die aus der Schmelze entstanden sind, den Einfluß von verschiedenen Zusatzmetallen zu studieren. Sie scheiden sich beim Abkühlen einfach aus und man erhält in den meisten Fällen die Supraleiteigenschaften einer mehr oder weniger reinen Grenzkomponente.

Die abschreckende Kondensation bietet nun eine Möglichkeit zwei beliebige Metalle in nahezu atomdisperse oder doch äußerst feine Mischung zu zwingen. Damit eröffnet sich eine Methode, für eine große Zahl von Metallkombinationen systematisch die Veränderungen der Supraleitung mit wechselnder Zusammensetzung zu studieren. Über einige Ergebnisse solcher Untersuchungen, z.B. über die zwangsweise Lösung geringer Mengen von Übergangsmetallen (Mn, Cr, Fe, Co) in Zinn, Indium und Wismut und die damit verbundene starke Herabsetzung der Übergangstemperatur der Grundmetalle ist bereits berichtet worden[4, 5, 6].

Als erstes Beispiel für eine solche Untersuchung an einem binären System im gesamten Konzentrationsbereich zwischen den reinen Komponenten haben wir aus mehreren Gründen das System Zinn—Wismut gewählt. Für das Zinn ist in früheren Arbeiten der Einfluß der „abschreckenden Kondensation", zum Teil schon mit Fremdzusätzen, besonders eingehend studiert worden. Auch über das Verhalten von reinem Wismut nach der Kondensation auf eine sehr kalte Unterlage haben wir bereits berichtet. Unterhalb von etwa 15° K entsteht eine Bi-Schicht, die bei 6° K supraleitend wird. Dieser Zustand des Bi, der im Beugungsbild nur mehr flüssigkeitsähnliche Ringe zeigt[7], ist sehr instabil und geht schon beim Erwärmen auf etwa 15° K in das kristalline, nicht supraleitende Bi über. Da diese Umwandlung unter starker Widerstandszunahme abläuft*, ist sie leicht von den Kristallisationsprozessen im Sn, die ausnahmslos unter Abnahme des Restwiderstandes ablaufen, zu

* Auch Suhrmann und Mitarbeiter beobachten an abgeschreckt kondensierten Wismutschichten einen Widerstandsanstieg beim Tempern. [Z. Elektrochem. **59**, 379 (1955).]

[4] Schertel, A.: Phys. Verh. **1951**, 102. Erlanger Tagung.

[5] Opitz, W.: Z. Physik **141**, 263 (1955).

[6] Barth, N.: Z. Physik **142**, 58 (1955).

[7] Buckel, W.: Z. Physik **138**, 136 (1954).

unterscheiden. Wir können hoffen, daß sich auf diese Weise die Ordnungsvorgänge in den beiden Komponenten getrennt beobachten lassen.

Außerdem ist das Bi als Legierungspartner hinsichtlich der Supraleitung besonders interessant. Es bildet mit einer Reihe ausgeprägter Nichtsupraleiter (Na, K, Rb und Au) supraleitende Verbindungen und erhöht als Zusatz die Übergangstemperatur von Supraleitern. Schon 1929 und 1932 sind deshalb von DE HAAS und VOOGD mehrere Zinn-Wismut-Legierungen, die aus der Schmelze entstanden waren, untersucht worden[8, 9]. Ihre Ergebnisse sind in Fig. 1 im Zustandsdiagramm

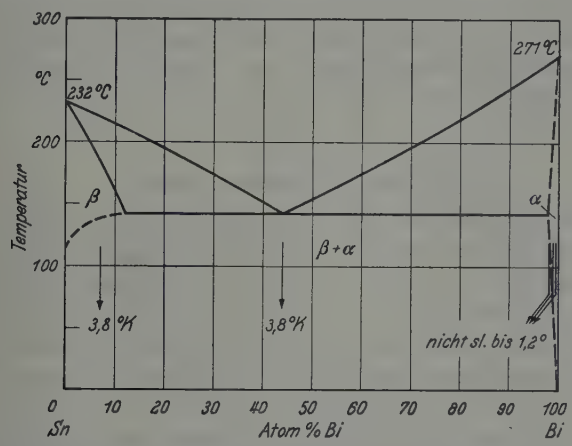


Fig. 1. Gleichgewichtsdiagramm des Systems Zinn—Wismut nach HANSEN: Der Aufbau der Zweistofflegierungen. Berlin: Springer 1936. Die Pfeile markieren einige Legierungen, für die von DE HAAS und VOOGD die angegebenen Übergangstemperaturen zur Supraleitung gefunden worden sind

dieses Systems eingetragen und lassen sich auch aus diesem Diagramm verstehen. Danach nimmt die Löslichkeit von Bi mit sinkender Temperatur außerordentlich stark ab, so daß unterhalb von etwa 100° C sicher nur mehr ein sehr geringer Gehalt an gelöstem Bi im Sn stabil ist. Auch die Aufnahmefähigkeit von Bi für Sn ist sehr klein. Es bilden sich keine intermetallischen Verbindungen bzw. neue Phasen. Deshalb bestehen die Legierungen im ganzen Konzentrationsbereich aus einem Gemenge der beiden Grenzkomponenten, Sn mit sehr wenig gelöstem Bi bzw. Bi mit sehr geringem Sn-Gehalt.

Da die Legierungen mit wenig At-% Sn (0,5; 1 und 2 At-%) keine Supraleitung zeigen, muß man die Übergangstemperatur von 3,8° K der anderen Grenzkomponenten, also dem Zinn mit einem kleinen Gehalt an gelöstem Bi, zuschreiben. Auch beim Zinn bewirkt demnach der

[8] HAAS, W. J. DE, E. VAN AUBEL u. J. VOOGD: Proc. Amst. **32**, 715 (1929). — Comm. Leiden **197**b (1929).

[9] HAAS, W. J. DE, u. J. VOOGD: Comm. Leiden Suppl. **73**a (1932).

Wismutzusatz eine *Erhöhung* der Übergangstemperatur von 3,7° K (reines Zinn) auf 3,8° K. Der Einfluß ist jedoch wesentlich geringer als z.B. beim Blei, wo durch Bi-Zusatz eine Erhöhung des Sprungpunktes um etwa 1,5° K von 7,26 auf etwa 8,8° K beobachtet worden ist[10]. Die geringe Wirksamkeit des Bi im Sn ist wohl hauptsächlich der Tatsache zuzuschreiben, daß durch die Herstellung der Legierungsproben aus der Schmelze beim langsamen Abkühlen nur ein sehr kleiner Teil an gelöstem Bi eingefroren bleibt. Gerade bei diesem System sind nach dem oben Gesagten mit der Methode der abschreckenden Kondensation besondere Veränderungen der Supraleitung zu erwarten. Obwohl die Fragestellungen, die sich an diesen Legierungen ergeben haben, noch nicht völlig systematisch bearbeitet sind, wollen wir doch in dieser Arbeit die Ergebnisse* einiger schon längere Zeit zurückliegender Meßreihen mitteilen.

§ 2. Zur Versuchsanordnung

Die Kälteapparatur mit der Anordnung zur Untersuchung des elektrischen Widerstandes von kondensierten Metallschichten ist schon mehrfach beschrieben worden[11]. Sie besteht aus einem der im Institut gebräuchlichen Heliumverflüssiger und gestattet die Erzeugung einer Metallschicht und die Messung ihres Widerstandes bei jeder beliebigen Temperatur zwischen 1,3 und etwa 400° K. Eine besondere Schwierigkeit liegt bei unserer Fragestellung in der gleichzeitigen Kondensation von Zinn und Wismut in willkürlich wählbarem Mengenverhältnis. Die Dampfdrucke von Sn und Bi sind so stark verschieden, daß die Verdampfung einer Legierung aus einem Ofen (wie im Falle des Sn und Cu) zu einer nahezu quantitativen Trennung der Komponenten führen würde.

Wir haben deshalb beide Metalle aus getrennten Öfen verdampft**. Um ein bekanntes Mischungsverhältnis während der Kondensation der Schicht aufrechterhalten zu können, müssen die beiden Öfen auf eine gewünschte konstante Verdampfungsrate einstellbar sein. Eine Ofenausführung, die sich dafür bewährt hat, ist in Fig. 2 wiedergegeben. Ein Molybdäntöpfchen (Größe aus der Zeichnung zu entnehmen) mit einer

* Über einige Ergebnisse ist schon 1951 auf der Erlanger Tagung berichtet worden. Phys. Verh. **1951**, 102.

** In der Zwischenzeit ist von F. Fischer [Z. Physik **139**, 328 (1954)] ein Verdampfungsofen angegeben worden, bei dem man jede beliebige Legierung in einzelnen Körnchen nacheinander vollständig verdampft. Jedes Körnchen liefert nur eine Schicht von wenigen Atomlagen, so daß die Fraktionierung innerhalb jedes Körnchens ohne Belang ist.

[10] Meissner, W., H. Franz u. H. Westerhoff: Ann. d. Phys. (5) **13**, 967 (1932).

[11] Buckel, W., u. R. Hilsch: l. c.

seitlichen Verdampfungsöffnung ist sowohl am Boden als auch am Deckel an ein Wolframband genietet. Die beiden Wolframbänder werden in der angegebenen Weise an den Kupferelektroden festgeschraubt. Um auch über längere Verdampfungszeiten einen definierten Temperaturgradienten zwischen Ofen und Elektroden aufrechtzuerhalten, sind diese in gutem Wärmekontakt an den mittleren wassergekühlten Kupferklotz angeschraubt. Für die elektrische Isolation sorgen dünne zwischengelegte Glimmerscheiben. Eine Kupferblende mit einer nur wenige Millimeter großen Verdampfungsöffnung hält jede unnötige Wärmestrahlung vom Schichtträger ab.

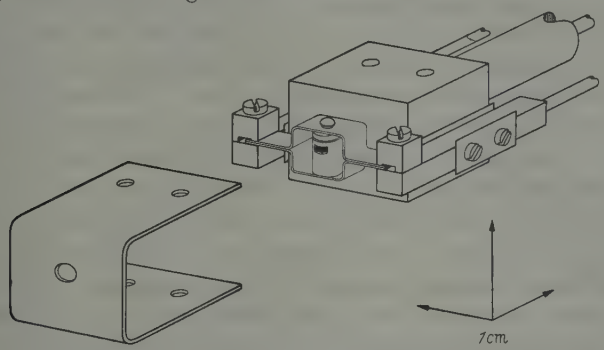


Fig. 2. Verdampfungsofen mit konstant einstellbarer Verdampfungsrate

Aus zwei völlig voneinander getrennten Öfen dieser Art wird Zinn und Wismut gleichzeitig verdampft. Um ein bestimmtes Mischungsverhältnis einstellen zu können, werden die Öfen geeicht. Dazu wird ein etwa 2 cm^2 großes Glimmerblatt, das an einer kleinen elektrischen Waage hängt, bedampft. Die Waage hat eine Empfindlichkeit von etwa 10^{-7} g, so daß eine sehr genaue Bestimmung der Verdampfungsrate möglich ist. Mit dieser Anordnung ist zunächst festgestellt worden, daß die angegebene Ofenkonstruktion nach etwa 5 min Anheizzeit bei konstantem Strom eine auf $\pm 5\,\%$ konstante Verdampfungsrate liefert, die bis zur völligen Verdampfung des Ofeninhalts aufrechterhalten bleibt. Vor der Erzeugung einer Schicht in der Kälteapparatur wird für beide Öfen die zur gewünschten Verdampfungsrate nötige Stromstärke ermittelt. Dann werden die Öfen, ohne irgendwelche Veränderungen vorzunehmen, in den Heliumverflüssiger eingesetzt und die Schicht erzeugt. Nach Abschluß der Widerstandsmessungen wird in jedem Fall durch eine erneute Eichung kontrolliert, ob sich die vorher bestimmte Verdampfungsrate nicht geändert hat. Auf diese Weise ist auch in der Kälteapparatur die Erzeugung der gewünschten Schicht einigermaßen gesichert. Die Fehler in den Konzentrationsangaben dürften etwa 8% der angeführten Werte nicht überschreiten.

Um eine inhomogene Zusammensetzung der Schichten durch Geometrieeffekte zu vermeiden, sind die beiden Öfen möglichst dicht nebeneinander angeordnet. Der Abstand der Verdampfungsöffnungen beträgt etwa 1 cm. Bei einem Abstand des Schichtträgers von etwa 6 cm ist genügende Homogenität gewährleistet.

§ 3. Meßergebnisse

In Fig. 3a—g ist das Widerstandsverhalten einiger Zinn-Wismut-Schichten mit steigendem Wismutgehalt wiedergegeben. Alle Schichten sind bei einer Unterlagentemperatur von 4° K kondensiert. Die Massenbelegung liegt zwischen 38 und $50 \cdot 10^{-6}$ g/cm². Da eine geringe Schwankung der Schichtdicke in diesem Bereich erfahrungsgemäß keinen Einfluß auf das Widerstandsverhalten hat, sind die Widerstände in Fig. 3 alle auf eine Belegung von $38 \cdot 10^{-6}$ g/cm² normiert worden. Beim reinen Zinn (bzw. Wismut) entspricht diese Massenbelegung mit der normalen Dichte gerechnet einer Schichtdicke von 520 (bzw. 390) Å. Die Länge bzw. Breite der Schichten ist in jedem Fall 10 bzw. 1 mm.

Fig. 3a zeigt nochmals das Verhalten des reinen Zinns. Der anfänglich hohe Restwiderstand verschwindet beim Tempern der Schicht irreversibel (rechter Teil der Fig. 3a). Gleichzeitig rückt die hohe Übergangstemperatur von 4,6° K auf den normalen Wert von 3,7° K (linker Teil der Fig. 3a). Eine gleichzeitige Kondensation von 20 At-% Bi zum Sn ergibt eine Schicht mit einem Widerstandsverhalten wie es Fig. 3b zeigt. Der Restwiderstand unmittelbar nach der Kondensation ist mehr als doppelt so hoch, und der Temperverlauf zeigt deutlich, daß die Beseitigung der Störung behindert und zu wesentlich höheren Temperaturen verschoben ist. Die Übergangstemperatur dieser Schicht liegt bei 5,2° K. Nach dem Tempern auf etwa 300° K findet man beim erneuten Abkühlen einen ziemlich hohen Restwiderstand, was auf eine unvollständige Ausscheidung der Störungen hindeutet. Trotzdem liegt die Übergangstemperatur dann beim normalen Wert für reines Zinn (3,7° K).

Auch bei einem Gehalt von 30 At-% Bi (in Fig. 3 nicht wiedergegeben) finden wir ein ähnliches Verhalten im Temperverlauf und Restwiderstand. Die Übergangstemperatur unmittelbar nach der Entstehung liegt bei 5,4° K.

Bei noch höheren Wismutgehalten ändert sich dieses Bild jedoch grundlegend. In Fig. 3c haben wir das Verhalten einer Schicht wiedergegeben, die 45 At-% Bi enthält. Der Restwiderstand ist nochmals um den Faktor 2 höher. Gleichzeitig ist die Übergangstemperatur auf 6,6° K angestiegen. Dieser Zustand der Schicht ist jedoch sehr instabil und wandelt sich schon bei etwa 20° K unter starker Widerstandsabnahme

um. Zwischen 30° K und etwa 200° K finden wir einen nahezu linearen Anstieg des Widerstandes. Oberhalb 200° K tritt dann eine zweite

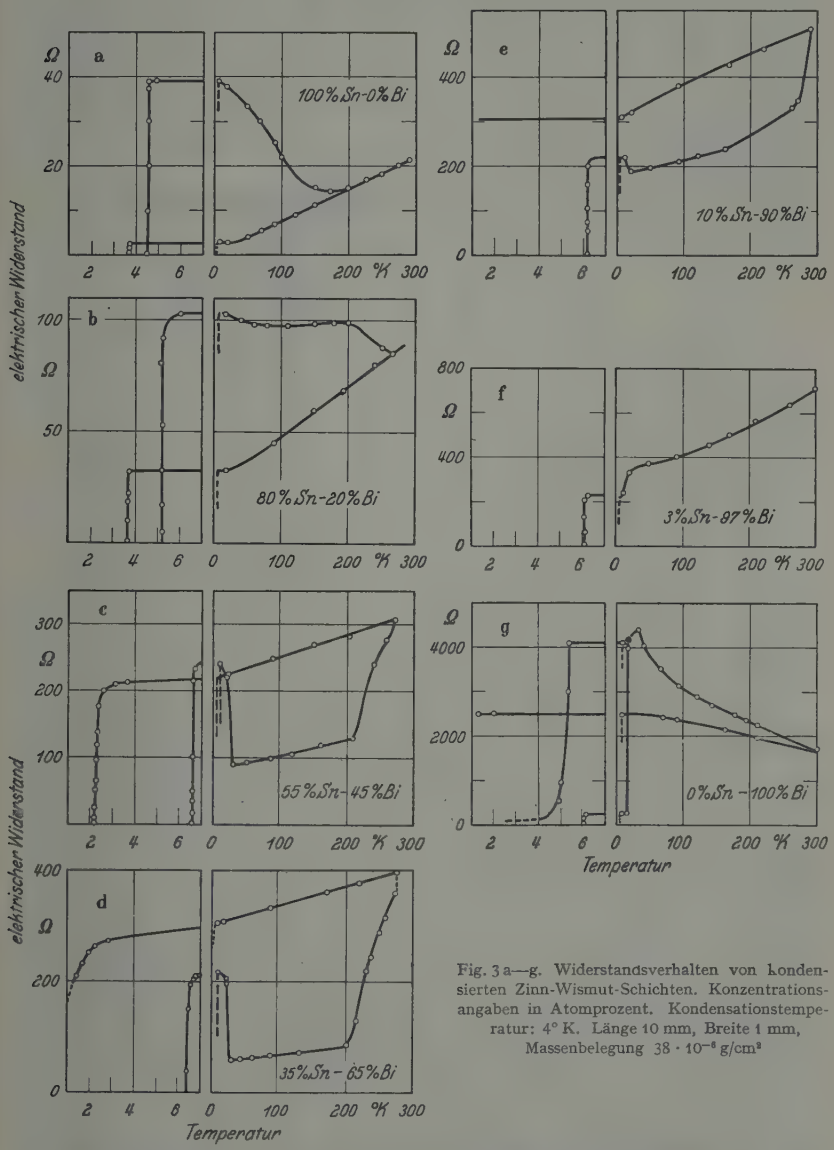


Fig. 3 a—g. Widerstandsverhalten von kondensierten Zinn-Wismut-Schichten. Konzentrationsangaben in Atomprozent. Kondensationstemperatur: 4° K. Länge 10 mm, Breite 1 mm, Massenbelegung $38 \cdot 10^{-6}$ g/cm²

Umwandlung auf, die zu einer starken Widerstandserhöhung führt. Ein erneutes Abkühlen von etwa 273° K aus liefert einen sehr hohen Restwiderstand und einen noch immer beachtlich scharfen Übergang zur

S-Leitung bei 2,3° K, also wesentlich unterhalb des Sprungpunktes von kompaktem Zinn. Steigert man nun den Wismutgehalt weiter, so bleibt zunächst dieses Verhalten bestehen. Fig. 3d zeigt z. B. den Widerstandsverlauf einer Schicht mit 65 At-% Bi. Der Widerstandsanstieg oberhalb von 200° K ist noch ausgeprägter, und nach dem Tempern auf Zimmertemperatur ist die Übergangstemperatur so stark nach unten verschoben, daß wir bis zu unserer Meßgrenze bei etwa 1,3° K nur mehr den Beginn des Übergangs zur *S*-Leitung feststellen können.

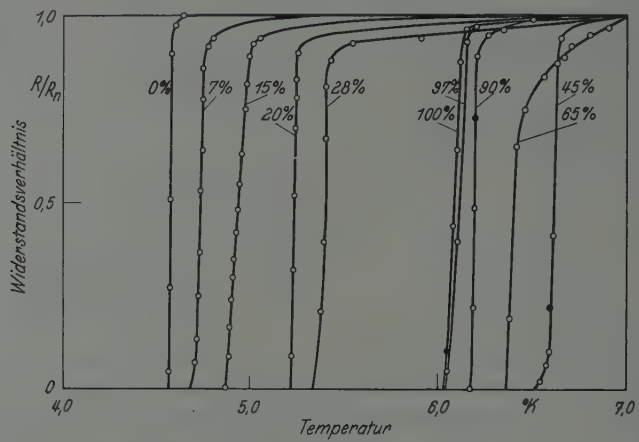


Fig. 4. Übergangskurven zur Supraleitung von Zinn-Wismut-Schichten mit verschiedener Zusammensetzung unmittelbar nach der Kondensation bei 4° K. Schichtdaten wie in Fig. 3

Bei einem Wismutgehalt von 90 At-% in Fig. 3e ist die Übergangskurve unmittelbar nach der Kondensation wieder etwas tiefer bis 6,2° K verschoben. Der erste Widerstandsabfall im Temperverlauf ist wesentlich kleiner geworden, während der irreversible Anstieg schon bei tieferer Temperatur (etwa 150° K) beginnt. Nach dem Tempern ist bis zu unserer Meßgrenze keine Andeutung von *S*-Leitung mehr zu bemerken.

Eine Schicht mit nur noch 3 At-% Sn (Fig. 3f) zeigt unmittelbar nach der Kondensation den gleichen Sprungpunkt von 6° K, wie er für reines Wismut nach abschreckender Kondensation bereits mitgeteilt worden ist. Es tritt beim Tempern kein Widerstandsabfall mehr auf. Dagegen beginnt schon bei sehr tiefen Temperaturen ein starker Widerstandsanstieg, der dem beginnenden Kristallisieren des reinen Wismuts zuzuschreiben ist. Das bis Zimmertemperatur fortdauernde Ansteigen des Widerstandes zeigt, daß auch der geringe Zinngehalt die Kristallisation des Wismuts stark behindert und zu höheren Temperaturen verschiebt. Im Falle des reinen Wismuts, dessen Verhalten in Fig. 3g nochmals wiedergegeben wird, läuft dagegen die Kristallisation mit sehr starker Widerstandszunahme zwischen etwa 15 und 20° K nahezu voll-

ständig ab. Ein erneutes Abkühlen von der mit (●) bezeichneten Temperatur liefert nur noch sehr wenige supraleitende Bereiche, die kaum zu einer durchgehenden Strombahn ausreichen. Elektronenbeugungsaufnahmen ergeben dicht oberhalb des Widerstandsanstieges schon die scharfen Linien des normalen Wismutgitters.

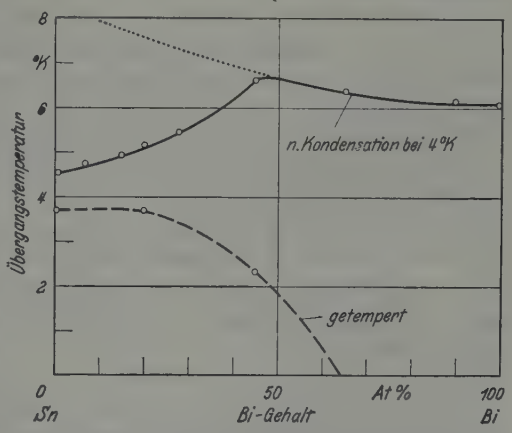


Fig. 5. Übergangstemperaturen von Zinn—Wismut-Schichten nach der Kondensation bei 4° K (ausgezogene Kurve) und nach Erwärmen auf etwa 300° K (gestrichelte Kurve) in Abhängigkeit von der Zusammensetzung. (Schichten der Fig. 4)

In Fig. 4 haben wir nochmals die Übergangskurven der in Fig. 3 a—g gezeigten Schichten zusammen mit einigen weiteren Beispielen mit anderem Bi-Gehalt aufgetragen. Dabei ist in der üblichen Weise das Widerstandsverhältnis R/R_n (R_n = Normalwiderstand vor Eintritt der S-Leitung) gegen die Temperatur aufgetragen. Wir sehen hier sehr deutlich, daß die Sprungkurven (ausgenommen die der 65 %-Probe) im wesentlichen scharf bleiben, obwohl sie über einen weiten Temperaturbereich verschoben werden.

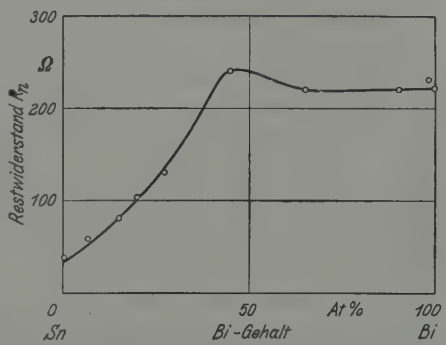


Fig. 6. Restwiderstand von Zinn-Wismut-Schichten nach der Kondensation bei 4° K in Abhängigkeit von der Zusammensetzung. (Schichten der Fig. 4)

Fig. 5 zeigt, wie die Übergangstemperaturen* mit dem Gehalt an Wismut variieren. Die ausgezogene Kurve gilt unmittelbar nach der Kondensation und die gestrichelte nach dem Tempern auf Zimmertemperatur. Wir sehen, daß die Übergangstemperatur mit wachsendem Wismutgehalt bis etwa 50 At-% gleichmäßig ansteigt und dann auf den Wert für reines Bi abfällt. In den getemperten Schichten vernichtet höherer Bi-Gehalt die Supraleitung. Diese kontinuierliche Veränderung der Übergangstemperatur steht im Kontrast zu dem zwischen 30 und 45 At-% Bi neu auftretenden, sehr scharfen und charakteristischen Widerstandsabfall im Temperverlauf. Ebenso

* Wir nehmen in diesem Fall die Temperatur, bei der der Widerstand auf den halben Wert abgefallen ist.

wie die Übergangstemperatur nimmt auch der Restwiderstand der frisch kondensierten Schichten in Fig. 6 mit wachsendem Wismutgehalt bis etwa 45 At-% Bi monoton zu.

§ 4. Diskussion und Deutung der Ergebnisse

Wir diskutieren die Versuchsergebnisse in zwei Abschnitten, die sich deutlich abzeichnen. Unterhalb und oberhalb 45 At-% Bi-Gehalt liegen in den Sn-Bi-Legierungsschichten offenbar ganz verschiedene Verhältnisse vor, wie ein Blick auf die Fig. 5 und 6 und die in Fig. 3 zusammengestellten Einzelmessungen zeigt.

1. Bis 45 At-% Bi hat man, ausgehend von reinem Sn einen kontinuierlichen Anstieg, sowohl der Übergangstemperatur der *S*-Leitung als auch des Restwiderstandes unmittelbar nach der Kondensation. Die Schärfe der Übergangskurven (Fig. 4) in diesem Konzentrationsbereich deutet darauf hin, daß hier offenbar eine sehr einheitliche Substanz entstanden ist. In den Temperungserscheinungen des Widerstandes (z. B. in Fig. 3 b) zeigen sich bis 30 At-% Bi keine Andeutungen eines besonders charakteristischen Widerstandsabfalles. Solche Widerstandsänderungen in einem engen Temperaturbereich sind immer dann aufgetreten, wenn unmittelbar nach der Kondensation das Zinn in einem sehr ungeordneten („feinstkristallinen") Zustand vorgelegen hat[12]. Aus diesem Befund dürfen wir schließen, daß bis 30 At-% Bi keine wesentliche Änderung im Kristallisationszustand des Zinns auftritt. Alle diese Ergebnisse sprechen stark dafür, daß in diesem Konzentrationsbereich wenigstens für den überwiegenden Teil des Bi eine Mischkristallbildung erzwungen wird. Auch nach dem Zustandsdiagramm in Fig. 1 ist dies sehr wahrscheinlich. Danach sind schon bei etwa 140° C 20% Bi im Zinn löslich. Außerdem neigen nach Hansen[13] schon die aus der Schmelze erhältlichen Kristalle zu Übersättigung mit Bi. Da unsere Kondensation einer extremen Abschreckung entspricht, dürfen wir mit besonders hohen Konzentrationen von zwangsweise gelöstem Bi rechnen.

Nach dieser Vorstellung ist der kontinuierliche Anstieg des Restwiderstandes mit wachsendem Bi-Gehalt der für Mischkristalle übliche. Aber auch das Ansteigen der Übergangstemperatur läßt sich hiermit zwanglos erklären. Schon die Messungen von de Haas und Voogd über die Supraleitung von Sn—Bi-Legierungen, die wir in Fig. 1 eingezeichnet haben, zeigen, daß das Bi auch im Sn (ebenso wie in Pb) grundsätzlich eine Erhöhung der Übergangstemperatur ergibt. Die dort gefundene geringe Erhöhung um 0,1° K hätte man zwangsweise gelöstem

[12] Schertel, A.: l. c.

[13] Hansen, M.: Der Aufbau der Zweistofflegierungen. Berlin: Springer 1936.

Bi im Gehalt von etwa 2% zuzuschreiben, um die bei uns gemessene Verschiebung um 2° K mit 45% Bi zu erklären*.

2. Eine ganz andere Deutung müssen wir für die Struktur der Legierungsschichten im zweiten Abschnitt oberhalb 45 At-% Bi vorschlagen. Dafür ziehen wir die Temperkurven in Fig. 3c—e heran. Dort wird ein scharfer Abfall des Widerstandes bei etwa 20° K beobachtet, wie er schon früher bei Sn mit Zusätzen von Co, Ni, Cu, Sn, As usw. aufgetreten ist als Folge einer spontanen Kristallisation eines bei der Kondensation entstandenen extrem gestörten Zustandes. Dieser als „feinkristallin" bezeichnete Aufbau der Schicht liegt zweifellos auch hier für die Komponente Sn in unserer abgeschreckt hergestellten Legierung vor. Wir finden, abweichend von den Ergebnissen mit anderen Zusätzen, noch die Besonderheit, daß die Temperatur der Kristallisation im Falle des Bi nicht vom Gehalt der zweiten Komponente abhängt und immer bei 20° K liegt.

Die Bi-Komponente muß ebenfalls in der gleichen feinen Verteilung vorliegen. Wir hatten schon früher das bemerkenswerte Ergebnis, daß die supraleitende Phase des reinen Bi in dieser Form entsteht und sich bei 15° K in die bekannte Kristallform umwandelt. Der damit verbundene Widerstandsanstieg ist aus Fig. 3g ersichtlich. Aus der Arbeit von Barth[14] wissen wir weiterhin, daß die Umwandlung und damit der Sprung in der Temperkurve durch Zusätze bis über 200° K stabilisiert werden kann. Die gleichen Verhältnisse liegen offenbar hier vor, denn wir finden beim Tempern den plötzlichen Anstieg des Widerstandes in den Fig. 3c—e ebenfalls bis über 200° K verschoben! In Fig. 3f reicht die kleine Konzentration von 3% Sn dazu nicht mehr vollständig aus. Ein Teil der Umwandlung setzt wie beim reinen Bi schon bei 15° K ein, erstreckt sich dann aber mit einem kontinuierlichen Anstieg des Widerstandes bis zu Zimmertemperatur (Fig. 3e und f). Wir schließen also, daß die frisch kondensierten Sn-Bi-Schichten mit mehr als 45% Bi-Gehalt „feinstkristallin" aufgebaut sind. Wenn man es noch mit Kristallen zu tun hat, so kann ihre Lineardimension nach den früheren Untersuchungen nur sehr klein sein (etwa 35 Å). Sie enthalten in statistischem Durcheinander Sn- und Bi-Atome. Man hat beim Tempern den bemerkenswerten Befund, daß sich daraus bereits bei 20° K das Sn

* Die Frage, warum das gelöste Bi die Übergangstemperatur des Sn erhöht, muß offenbleiben. Vielleicht liegt hier ein weiteres Beispiel für die empirische Regel von Matthias [Phys. Rev. **92**, 874 (1953)] vor. Danach sollen bei supraleitenden intermetallischen Verbindungen wechselnder Zusammensetzung die Sprungtemperaturen für eine mittlere Valenzelektronenzahl von etwa 4,7 ein Maximum zeigen. Wachsender Bi-Gehalt im Zinn bedeutet eine Änderung der Valenzelektronenzahl in Richtung auf dieses Optimum.

[14] Barth, N.: l. c.

zuerst in größeren Kristalliten ausscheidet, während das Bi mit seiner feinen Verteilung bis über 200° K erhalten bleibt*.

Das *s*-leitende Verhalten solcher anormaler Legierungsschichten ist jetzt leicht zu deuten. Die Übergangstemperatur von reinem Bi liegt bei 6° K und wird mit steigendem Anteil von Sn bis 6,7° K erhöht. Würde sich der disperse Zustand der Schicht auch über die kritische Konzentration von 55% Sn bis 45% Bi hinaus bis zum reinen Sn fortsetzen lassen, so müßte die Übergangstemperatur nach der punktierten Kurve in Fig. 5 bis etwa 8,5° K ansteigen. Diesen Wert erhält man auch nach den früheren Messungen für Sn aus der Extrapolation für den Gehalt Null anderer Zusätze.

Die gegebene Deutung soll noch durch andere Messungen gestützt werden. Man kann nach dem Tempern bis zu Zwischentemperaturen und nach teilweiser Ausscheidung erneut abkühlen und dann die Supraleitung in diesem Zustand untersuchen. Gleichzeitig sollen Elektronenbeugungsaufnahmen herangezogen werden. Diese Messungen werden zur Zeit von Herrn Bülow durchgeführt.

Wir stellen *zusammenfassend* fest: In der ersten Untersuchung von Legierungsschichten im ganzen Bereich der Zusammensetzung Sn—Bi erhält man durch abschreckende Kondensation neuartige Strukturen des Systems. Es läßt sich nach dem Befund von Widerstandsmessungen folgern, daß eine anormal hohe Mischkristallbildung von nahezu 45% Bi in Sn erzwungen werden kann. Oberhalb dieser Konzentration ergibt sich ein fast strukturloses Durcheinander der beiden Atomsorten in „feinstkristallinem" Zustand.

Für die Bereitstellung von Mitteln danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft, für die kostenlose Überlassung von flüssigem Sauerstoff der Direktion der Firma Knapsack-Griesheim A.G., Düsseldorf.

* Nach dem Tempern auf Zimmertemperatur ist die Ausscheidung sicherlich noch nicht bis zu der groben Form erfolgt, wie sie in normalen, aus der Schmelze hergestellten Legierungen vorliegt. Bei diesen findet man nach den Angaben in Fig. 1 in einem weiten Konzentrationsbereich die gegenüber reinem Zinn schwach erhöhte Übergangstemperatur von 3,8° K. In unseren Schichten dagegen bleiben die Kristalle auch nach dem Tempern auf etwa 300° K noch so klein, daß eine gegenseitige Beeinflussung zu einer Herabsetzung der Übergangstemperatur des Sn führt.

Zeitschrift für Physik, Bd. 146, S. 39—58 (1956)

Aus dem Forschungslaboratorium der Siemens-Schuckertwerke AG., Erlangen

Über eine experimentelle und theoretische Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit des Plasmas eines Hochstromkohlebogens*

Von

R. Wienecke

Mit 10 Figuren im Text

(Eingegangen am 28. Mai 1956)

Die Gesamtwärmeleitfähigkeit für das Plasma des Hochstromkohlebogens wird aus der Beobachtung des Abkühlungsverlaufes der Bogensäule nach plötzlichem Abschalten des Bogenstromes in Abhängigkeit von der Temperatur im Bereich zwischen 4000 und 10000° K bestimmt und mit theoretisch berechneten Werten verglichen. Die qualitative Übereinstimmung der aus Experiment und Theorie gefundenen Absolutwerte ist befriedigend, während die beiden Kurven $\varkappa(T)$ in ihrem relativen Verlauf deutlich eine Verschiebung gegeneinander in der Weise zeigen, daß die experimentell gefundene gegenüber der theoretisch ermittelten Kurve zu tieferen Temperaturen verschoben ist. Es wird vermutet, daß die Ursache hierfür das Vorhandensein von Relaxationserscheinungen bei der Rekombination von Atomen zu Molekülen ist.

I. Einführung

Bei einem stationär brennenden elektrischen Lichtbogen ist die dem Bogen zugeführte elektrische Leistung gleich der pro Zeiteinheit nach außen abgeführten Energie. Diese Energieabgabe erfolgt durch verschiedene Vorgänge, wobei vor allem der Energietransport durch Wärmeleitung, der wesentlich durch die stark von der Temperatur abhängenden Wärmeleitfähigkeit $\varkappa$ des Bogengases bestimmt wird, eine wichtige Rolle spielt. Um die Energiebilanz eines Bogens ziehen zu können, muß daher die Wärmeleitfähigkeit $\varkappa$ in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur bekannt sein. Während die theoretische Ermittlung der Wärmeleitfähigkeit nach den Methoden der Thermodynamik und Gaskinetik keine grundsätzlichen Schwierigkeiten macht, ist ihre experimentelle Bestimmung besonders in dem Temperaturbereich, in dem Dissoziationsprozesse auftreten, nicht ganz einfach. Bei stationären Bögen kann man $\varkappa$ im Prinzip aus der Elenbaas-Hellerschen Gleichung bestimmen, wobei außer Temperaturfeld und elektrischem Leistungsumsatz auch die Strömungsverhältnisse im Bogen genau bekannt sein müssen. Denn an der Energieabgabe nach außen sind neben der Wärmeleitung auch Strömungsvorgänge beteiligt, während die Strahlung in den meisten Fällen

* Herrn Professor Trendelenburg zum 60. Geburtstag.

vernachlässigt werden kann. Vor allem spielt hier die nach Überlegungen von MAECKER [7] von der Bogenkathode ausgehende Plasmaströmung eine wichtige Rolle, die durch das Eigenmagnetfeld des Stromes im Bereich des Kathodenbrennflecks erzeugt wird und auf ihrem Wege zur Anode die ganze Bogensäule erfaßt [12]. Der mit der Strömung verbundene Energietransport ist nicht ganz leicht zu erfassen und erschwert wesentlich eine quantitative Behandlung der Energiebilanz im stationären Bogen.

Eine andere Möglichkeit zur experimentellen Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit als Funktion der Temperatur besteht in der Beobachtung des Abkühlungsverlaufes eines stromlosen Plasmas. Die Zufuhr elektrischer Energie entfällt dann, wie auch die mit dem Bogenstrom gekoppelte Strömung verschwindet. Der Wärmestrom nach außen wird hier nur aus der zeitlichen Abnahme der Energie des Plasmas gespeist. Nach einer vorangehenden theoretischen Berechnung der Wärmeleitfähigkeit des Plasmas eines Hochstromkohlebogens für den Temperaturbereich bis 10000° K, soll über ein solches Verfahren berichtet werden, wobei die Erzeugung des stromlosen Plasmas durch eine schon früher beschriebene [13] plötzliche Unterbrechung des Bogenstromes erzeugt wird.

II. Theoretische Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit

Das Plasma eines Hochstromkohlebogens setzt sich nach einer Untersuchung von MAECKER [8] aus einer Mischung von 70% Luft und 30% Kohlenstoff zusammen. Da bei den im Bogen vorkommenden Maximaltemperaturen von rund 10000° K die Moleküle vollständig in ihre Atome dissoziiert und diese auch schon zu einem geringen Teil ionisiert sind, handelt es sich beim Bogengas um ein Medium, in dem sich chemische Reaktionen in Form von Dissoziations-, Ionisations- und Rekombinationsprozessen abspielen. Die Gesamtwärmeleitfähigkeit eines solchen Gases setzt sich nach MEIXNER [10] additiv aus folgenden vier Anteilen zusammen:

1. (Normale) Wärmeleitfähigkeit bei gehemmter Reaktion (gehemmte Dissoziation und Ionisation),

2. Wärmeleitfähigkeit durch Diffusion von Reaktionsenergie,

3. und 4. Wärmeleitfähigkeit durch Thermodiffusion und durch den Diffusionsthermoeffekt.

Die beiden letzten Anteile (3. und 4.) sind im allgemeinen klein gegen die beiden ersten Größen und können bei dieser Betrachtung vernachlässigt werden.

Da die Berechnung der normalen und der Reaktionsleitfähigkeit auf gaskinetischer Grundlage erfolgen wird, sollen zunächst die zur Auswertung der sich später ergebenden Gleichungen notwendigen Material-

größen des Bogengases wie Teilchendichten, Partialdrucke, Partialdichten, Enthalpien und spezifische Wärmen der einzelnen Gaskomponenten in Abhängigkeit von der Temperatur berechnet werden.

a) Berechnung von Materialgrößen in Abhängigkeit von der Temperatur

Bei der Berechnung der Gaszusammensetzung auf der Grundlage des Massenwirkungsgesetzes hat man neben den Molekülen, Atomen und Ionen des Stickstoffs, Sauerstoffs und Kohlenstoffs noch die Zwischenmoleküle CN, NO und CO zu berücksichtigen. Für die Partialdrucke der einzelnen Gaskomponenten, aus denen man sehr einfach mit Hilfe der idealen Gasgleichung die Teilchendichten erhält, ergibt sich für Atmosphärendruck und das Temperaturgebiet zwischen 1000 und 10000° K (keine Doppelionisation!) folgendes Gleichungssystem:

$$\left.\begin{aligned} P_{N_2} + P_{O_2} + P_{C_2} + P_{CO} + P_{CN} + P_{NO} + P_N + P_O + P_C + \\ + P_{N^+} + P_{O^+} + P_{C^+} + P_e = P = 1{,}016 \cdot 10^6 \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2}, \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

$$P_e = P_{N^+} + P_{O^+} + P_{C^+}, \quad (2)$$

$$\frac{P_N^2}{P_{N_2}} = S_1(T), \quad (3) \qquad \frac{P_C \cdot P_O}{P_{CO}} = S_4(T), \quad (6) \qquad \frac{P_{N^+} \cdot P_e}{P_N} = S_7(T), \quad (9)$$

$$\frac{P_O^2}{P_{O_2}} = S_2(T), \quad (4) \qquad \frac{P_N \cdot P_O}{P_{NO}} = S_5(T), \quad (7) \qquad \frac{P_{O^+} \cdot P_e}{P_O} = S_8(T), \quad (10)$$

$$\frac{P_C^2}{P_{C_2}} = S_3(T), \quad (5) \qquad \frac{P_C \cdot P_N}{P_{CN}} = S_6(T), \quad (8) \qquad \frac{P_{C^+} \cdot P_e}{P_C} = S_9(T). \quad (11)$$

Die $S_i(T)$ haben dabei entsprechend dem Massenwirkungsgesetz folgendes Aussehen:

$$S_i(T) = \frac{P_1 \cdot P_2}{P_3} = \frac{Z_1 \cdot Z_2}{Z_3} \left(\frac{2\pi m_1 m_2}{h^2 m_3}\right)^{\frac{3}{2}} (k\,T)^{\frac{5}{2}}\, e^{-E_i/kT}, \quad (12)$$

Z_i = Zustandssumme, E_i = Trennungsenergie (Dissoziations- oder Ionisationsenergie).

Die Zustandssummen Z_i der Atome und Ionen wurden nach der Formel

$$Z_i = \sum_{n=0}^{\infty} (2J_n + 1)\, e^{-E_n/kT} \quad (13)$$

berechnet, während für die der Moleküle ein von Fast [3] angegebenes Verfahren benutzt wurde, worüber in anderem Zusammenhang noch berichtet werden soll. Für die Dissoziations- und Ionisationsenergien haben wir folgende Werte eingesetzt:

D_{N_2}: 9,76 eV	D_{CO}: 9,14 eV	E_N: 14,51 eV
D_{O_2}: 5,12 eV	D_{CN}: 6,23 eV	E_O: 13,57 eV
D_{C_2}: 3,6 eV	D_{NO}: 6,48 eV	E_C: 11,24 eV.

Zu den oben angegebenen elf Grundgleichungen kommen noch zwei weitere hinzu, die berücksichtigen, daß sich das Bogengas aus 55,3% Stickstoff, 14,7% Sauerstoff und 30% Kohlenstoff zusammensetzt:

$$\frac{2\,P_{N_2} + P_N + P_{NO} + P_{CN} + P_{N^+}}{2\,P_{O_2} + P_O + P_{NO} + P_{CO} + P_{O^+}} = \frac{55{,}3}{14{,}7} = a, \tag{14}$$

$$\frac{2\,P_{N_2} + P_N + P_{NO} + P_{CN} + P_{N^+}}{2\,P_{C_2} + P_C + P_{CO} + P_{CN} + P_{C^+}} = \frac{55{,}3}{30} = b. \tag{15}$$

Damit hat man zwar ebensoviele Gleichungen wie Unbekannte, aber ein nicht-lineares Gleichungssystem mit 13 Unbekannten, das sich in elementarer Form nicht lösen läßt.

Zur Lösung des Systems haben wir zunächst eine Unterteilung in verschiedene Temperaturbereiche vorgenommen. Dabei haben wir angenommen, daß 1. zwischen 1000 und 6000° K keine Ionen und Elektronen und 2. über 9000° K keine Moleküle vorhanden sind. Damit reduziert sich zwar das System im ersten Fall um vier und im zweiten Fall um sechs Unbekannte, bleibt aber trotzdem elementar unlösbar. Zur Auflösung haben wir dann das System nach der Einsetzungsmethode auf drei bzw. vier Gleichungen reduziert und schließlich nach der Näherungsmethode von NEWTON-RAPHSON [*14*] durch Iteration gelöst. Das Ergebnis der Berechnungen ist in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1. *Partialdruck der einzelnen Gaskomponenten in dyn · cm^{-2} als Funktion der Temperatur*

T °K · 10^{-3}	P_{O_2}	P_{N_2}	P_{C_2}	P_{NO}	P_{CN}	P_{CO}
1	$2{,}69 \cdot 10^{-42}$	$5{,}57 \cdot 10^{5}$	$1{,}51 \cdot 10^{5}$	$1{,}60 \cdot 10^{-22}$	$2{,}29 \cdot 10^{3}$	$2{,}97 \cdot 10^{5}$
2	$3{,}61 \cdot 10^{-16}$	$5{,}21 \cdot 10^{5}$	$1{,}62 \cdot 10^{5}$	$4{,}74 \cdot 10^{-7}$	$3{,}10 \cdot 10^{4}$	$2{,}84 \cdot 10^{5}$
3	$2{,}83 \cdot 10^{-9}$	$4{,}89 \cdot 10^{5}$	$2{,}23 \cdot 10^{4}$	$8{,}09 \cdot 10^{-3}$	$2{,}79 \cdot 10^{4}$	$2{,}67 \cdot 10^{5}$
4	$7{,}06 \cdot 10^{-4}$	$4{,}83 \cdot 10^{5}$	$9{,}11 \cdot 10^{2}$	9,40	$9{,}11 \cdot 10^{3}$	$2{,}53 \cdot 10^{5}$
5	1,67	$4{,}63 \cdot 10^{5}$	$9{,}93 \cdot 10^{1}$	$8{,}46 \cdot 10^{2}$	$4{,}09 \cdot 10^{3}$	$2{,}16 \cdot 10^{5}$
6	$3{,}16 \cdot 10^{1}$	$3{,}26 \cdot 10^{5}$	$3{,}33 \cdot 10^{1}$	$4{,}43 \cdot 10^{3}$	$2{,}55 \cdot 10^{3}$	$0{,}93 \cdot 10^{5}$
7	$1{,}40 \cdot 10^{1}$	$1{,}35 \cdot 10^{5}$	$1{,}11 \cdot 10^{1}$	$8{,}97 \cdot 10^{2}$	$1{,}14 \cdot 10^{3}$	$0{,}92 \cdot 10^{4}$
8	4,07	$2{,}97 \cdot 10^{4}$	3,89	$7{,}42 \cdot 10^{2}$	$3{,}69 \cdot 10^{2}$	$1{,}05 \cdot 10^{3}$
9	1,58	$5{,}33 \cdot 10^{3}$	1,68	$2{,}44 \cdot 10^{2}$	$1{,}26 \cdot 10^{2}$	$1{,}94 \cdot 10^{2}$
10	0,76	$1{,}39 \cdot 10^{3}$	0,77	$8{,}75 \cdot 10^{1}$	$4{,}45 \cdot 10^{1}$	$4{,}41 \cdot 10^{1}$

T °K · 10^{-3}	P_N	P_O	P_C	P_{O^+}	P_{N^+}	P_{C^+}	P_e
1	$2{,}31 \cdot 10^{-16}$	$2{,}96 \cdot 10^{-28}$	$2{,}73 \cdot 10^{-1}$				
2	$6{,}70 \cdot 10^{-4}$	$1{,}36 \cdot 10^{-8}$	$1{,}43 \cdot 10^{4}$				
3	9,95	$6{,}32 \cdot 10^{-3}$	$2{,}06 \cdot 10^{5}$				
4	$1{,}26 \cdot 10^{3}$	$4{,}09 \cdot 10^{1}$	$2{,}66 \cdot 10^{5}$				
5	$2{,}29 \cdot 10^{4}$	$9{,}35 \cdot 10^{3}$	$2{,}70 \cdot 10^{5}$				
6	$1{,}38 \cdot 10^{5}$	$1{,}15 \cdot 10^{5}$	$3{,}35 \cdot 10^{5}$	1,24	4,08	$3{,}52 \cdot 10^{2}$	$3{,}58 \cdot 10^{2}$
7	$3{,}68 \cdot 10^{5}$	$1{,}59 \cdot 10^{5}$	$3{,}35 \cdot 10^{5}$	$1{,}40 \cdot 10^{1}$	$3{,}50 \cdot 10^{1}$	$2{,}10 \cdot 10^{3}$	$2{,}15 \cdot 10^{3}$
8	$5{,}13 \cdot 10^{5}$	$1{,}51 \cdot 10^{5}$	$3{,}02 \cdot 10^{5}$	$8{,}50 \cdot 10^{1}$	$3{,}69 \cdot 10^{2}$	$7{,}36 \cdot 10^{3}$	$7{,}82 \cdot 10^{3}$
9	$5{,}53 \cdot 10^{5}$	$1{,}45 \cdot 10^{5}$	$2{,}78 \cdot 10^{5}$	$3{,}55 \cdot 10^{2}$	$1{,}95 \cdot 10^{3}$	$1{,}96 \cdot 10^{4}$	$2{,}19 \cdot 10^{4}$
10	$5{,}27 \cdot 10^{5}$	$1{,}40 \cdot 10^{5}$	$2{,}47 \cdot 10^{5}$	$1{,}15 \cdot 10^{3}$	$6{,}70 \cdot 10^{3}$	$4{,}18 \cdot 10^{4}$	$4{,}96 \cdot 10^{4}$

Bei der Berechnung der Enthalpie des Bogengases pro Gramm geht man am zweckmäßigsten von der Enthalpie pro Gramm der einzelnen Teilchensorten aus, multipliziert diese mit der jeweiligen Massenkonzentration

$$c_i = \frac{\varrho_i}{\varrho} \quad \text{unter Berücksichtigung von} \quad \sum_i c_i = 1 \tag{16}$$

und addiert über alle Teilchensorten:

$$h_{\text{ges}} = \sum_{i=1}^{k} c_i h_i = \frac{1}{\varrho} \sum_{i=1}^{k} \varrho_i h_i. \tag{17}$$

Für die einzelnen Teilchensorten schreibt sich h_i folgendermaßen:

1. Grundmoleküle N_2, O_2, C_2:

$$h_i = \frac{1}{m_i}\left(\frac{5}{2} kT + kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z_i\right). \tag{18}$$

Der letzte Term in der Klammer berücksichtigt die Anregung der Moleküle (Rotations-, Schwingungs- und Elektronenenergie).

2. Atome N, O, C:

$$h_i = \frac{1}{m_i}\left(\frac{5}{2} kT + \frac{D_i}{2}\right). \tag{19}$$

3. Ionen N^+, O^+, C^+:

$$h_i = \frac{1}{m_i}\left(\frac{5}{2} kT + \frac{D_i}{2} + E_i\right). \tag{20}$$

4. Elektronen:

$$h_e = \frac{1}{m_i} \frac{5}{2} kT, \tag{21}$$

m_i = Massen des jeweiligen Einzelteilchens, Z_i = innere Zustandssumme des Moleküls, E_i = Ionisierungsenergie.

Man schreibt also bei der Dissoziation der Grundmoleküle jedem der beiden entstehenden Atome die halbe Dissoziationsenergie als potentielle Energie zu, während man bei der Ionisation dem entstehenden Ion die ganze Ionisierungsenergie mitgibt, dem Elektron also nur eine Translationsenergie zuordnet. Die Anregungsenergie bei Atomen und Ionen kann vernachlässigt werden.

Den Zwischenmolekülen CO, CN und NO muß man außer der Translationsenergie $\frac{5}{2} kT$ und der Anregungsenergie $kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z_i$ noch eine potentielle Energie zuschreiben, so daß sich ihre Enthalpie folgendermaßen schreibt:

$$h_{CO} = \frac{1}{m_{CO}}\left(\frac{5}{2} kT + kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z_{i_{CO}} + \frac{D_{C_2}}{2} + \frac{D_{O_2}}{2} - D_{CO}\right), \tag{22}$$

$$h_{NO} = \frac{1}{m_{NO}}\left(\frac{5}{2} kT + kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z_{i_{NO}} + \frac{D_{N_2}}{2} + \frac{D_{O_2}}{2} - D_{NO}\right), \tag{23}$$

$$h_{CN} = \frac{1}{m_{CN}}\left(\frac{5}{2} kT + kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z_{i_{CN}} + \frac{D_{C_2}}{2} + \frac{D_{N_2}}{2} - D_{CN}\right). \tag{24}$$

Bei dieser Betrachtungsweise ist es durchaus möglich, daß, wie z. B. beim CO, die Enthalpie negativ wird. Dies kommt daher, daß wir von den Grundmolekülen N_2, O_2, C_2 ausgegangen sind, und heißt weiter nichts,

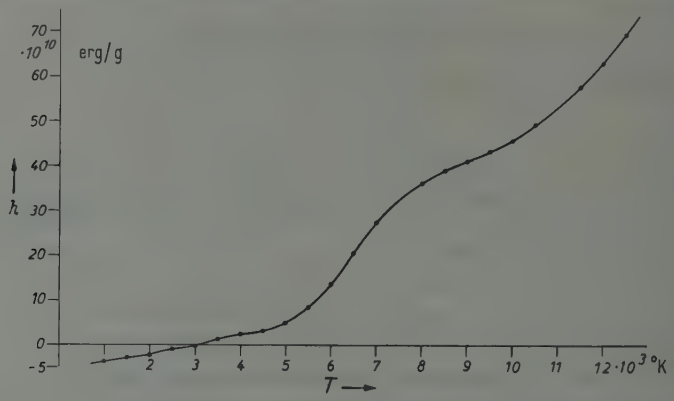


Fig. 1. Enthalpie des Gases in einem Hochstromkohlebogen (70% Luft + 30% Kohlenstoff) als Funktion der Temperatur

als daß sich beim Zusammentreffen z. B. von C_2 und O_2 ein exothermer Prozeß $O_2 + C_2 \rightleftharpoons 2\,CO + W$ abspielt, so daß die Enthalpie (bei $T = \text{const}$) kleiner, also hier negativ wird, da $W = 2D_{CO} - D_{C_2} - D_{O_2} > 0$ ist. Die

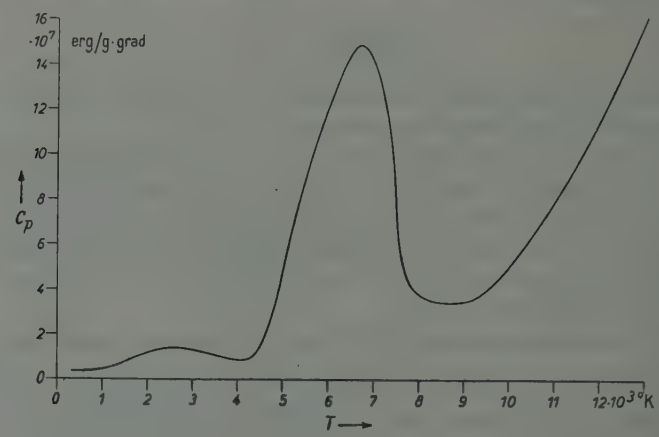


Fig. 2. Spezifische Wärme des Bogengases bei konstantem Druck als Funktion der Temperatur

auf diese Art für unser spezielles Bogengas bestimmte Gesamtenthalpie ist in Fig. 1 als Funktion der Temperatur aufgetragen. Der unregelmäßige Verlauf zeigt, wie die verschiedenen Dissoziations- und Ionisationsprozesse zur Bildung des Energieinhaltes beitragen. Für uns interessanter noch ist die in Fig. 2 aufgetragene spezifische Wärme c_p,

die durch sehr sorgfältige graphische Differentiation der Enthalpie nach der Temperatur — verbessert durch mehrfaches maschinelles Zurückintegrieren — gebildet wurde.

b) Bestimmung der normalen Wärmeleitfähigkeit $\varkappa_n$

Die normale Wärmeleitfähigkeit $\varkappa_n$ bei gehemmter Dissoziation und Ionisation entspricht dem, was man üblicherweise z.B. in der Gaskinetik als Wärmeleitfähigkeit bezeichnet. Der einfache gaskinetische Ausdruck für $\varkappa_n$ bei einem homogenen Gas lautet bekanntlich:

$$\varkappa_n(T) = \frac{n}{3}\,\bar{v}\,\Lambda\,c_v\,, \tag{25}$$

wobei Λ die freie Weglänge und c_v die spezifische Wärme pro Teilchen bedeuten. Der Ausdruck in Gl. (25) muß nach EUCKEN [2] noch korrigiert werden, wobei sich dann

$$\varkappa_n(T) = \frac{n}{3}\,\bar{v}\,\Lambda\left(\frac{5}{2}\,c_{tr} + c_i\right) \tag{26}$$

ergibt. c_{tr} und c_i sind die spezifischen Wärmen der Translations- bzw. der inneren Freiheitsgrade pro Teilchen. Bei einer Gasmischung aus k Komponenten erhält man die normale Wärmeleitfähigkeit $\varkappa_n$ durch Summation der einzelnen $\varkappa_{nj}$:

$$\varkappa_n = \sum_{j=1}^{k} \varkappa_{nj} = \sum_{j=1}^{k} \frac{n_j}{3}\,\bar{v}_j\Lambda_j\left(\frac{5}{2}\,c_{trj} + c_{ij}\right). \tag{27}$$

Als am schwierigsten zu bestimmende Größe geht in Gl. (27) die freie Weglänge Λ_j ein, für die für Teilchen der Sorte l [4] folgende Formel gilt:

$$\frac{1}{\Lambda_l} = \sum_{i=1}^{k}\left(1 - \frac{1}{2}\,P_{li}\right) n_i\,Q_{li}\cdot\sqrt{1 + \frac{m_l}{m_i}}\,. \tag{28}$$

Summiert werden muß dabei über alle vorliegenden Teilchenarten, wobei Q_{li} der Wirkungsquerschnitt der Teilchensorte l gegen den der Sorte i ist. Der Faktor $(1 - \frac{1}{2}P_{li})$ berücksichtigt die Persistenz mit

$$P_{li} = \frac{m_l - 0{,}2\,m_i}{m_l + m_i}\,. \tag{29}$$

Je nachdem, ob es sich um Zusammenstöße zwischen Molekülen, Atomen, Ionen, Elektronen oder dieser Teilchen gegeneinander handelt, muß der entsprechende Wirkungsquerschnitt (gaskinetischer, RAMSAUER-, GVOSDOVER-Querschnitt) eingesetzt werden. Da sich die Wirkungsquerschnitte der in unserem Bogengas vorkommenden Moleküle, Atome und Ionen innerhalb der Meßgenauigkeit untereinander gar nicht und ihre

Massen sich nur unwesentlich unterscheiden, haben wir bei der Berechnung von $\varkappa_n$ des Bogengases nur je eine Sorte von Molekülen, Atomen und Ionen angenommen. Der dadurch in die an und für sich schon nicht sehr genaue Rechnung kommende Fehler ist unerheblich. Außerdem wird weiter unten gezeigt werden, daß in dem von uns betrachteten Temperaturgebiet $\varkappa_n$ durch die Reaktionswärmeleitfähigkeit bei weitem übertroffen wird und nur einen mehr oder weniger kleinen Grundbeitrag zur Gesamtwärmeleitfähigkeit liefert. Für die Wirkungsquerschnitte wurden folgende Werte eingesetzt:

Gaskinetischer Wirkungsquerschnitt: $Q_k = (1 + 113/T)\, 8 \cdot 10^{-16}\,\mathrm{cm}^2$,

RAMSAUER-Querschnitt: $Q_R = 20 \cdot 10^{-16}\,\mathrm{cm}^2$,

GVOSDOVER-Querschnitt: $Q_G = \frac{e^4}{kT^2} \ln\left(\frac{kT}{e^2 n_+^{\frac{1}{3}}}\right) \qquad Z = 1.$

Die mit diesen Werten berechnete normale Wärmeleitfähigkeit $\varkappa_n$ ist in Fig. 3, Kurve *1*, als Funktion der Temperatur dargestellt.

c) Berechnung der Wärmeleitfähigkeit durch Diffusion von Reaktionsenergie

Hält man in einem Molekülgas einen Temperaturgradienten aufrecht, so nimmt mit wachsender Temperatur die Konzentration der Moleküle wegen der mit der Temperatur ansteigenden Dissoziation immer mehr ab, während die Konzentration der Atome entsprechend ansteigt. Durch diese Konzentrationsgradienten kommt es zur Ausbildung von stationären Diffusionsströmen J_i, in denen Atompaare nach kälteren Gebieten diffundieren und dort rekombinieren, während entsprechend Moleküle in heißere Bereiche wandern und dort dissoziieren. Die Summe dieser Massenströme muß im stationären Fall Null und der Schwerpunkt des Systems erhalten bleiben. Jeder Massenstrom ist mit einem Energiestrom verbunden, der gleich dem Produkt aus Massenstrom $J_i = \varrho_i \mathfrak{v}_i$ mit der Enthalpie h_i ist:

$$\mathfrak{W}_i = h_i \cdot \varrho_i \cdot \mathfrak{v}_i = h_i \cdot J_i, \tag{30}$$

ϱ_i = Partialdichte der i-ten Gaskomponente, $\mathfrak{v}_i$ = Geschwindigkeit des Massenstromes der i-ten Komponente.

Bei einem System mit k Komponenten (Molekül- und Atomarten) ergibt die Summe über alle Energieströme den gesamten durch die Diffusionsströme erzeugten Energiestrom,

$$\mathfrak{W} = \sum_{i=1}^{k} \mathfrak{W}_i = \sum_{i=1}^{k} h_i \cdot J_i = -\varkappa_r \operatorname{grad} T, \tag{31}$$

der definitionsgemäß gleich dem negativen Produkt aus Reaktionswärmeleitfähigkeit mit dem Temperaturgradienten ist.

Zur Bestimmung der Geschwindigkeiten $\mathfrak{v}_i$ der k Massenströme sind wir einem Ansatz von SCHLÜTER [*11*] gefolgt, von dem MAECKER und PETERS [*9*] zeigen konnten, daß er mit den Ansätzen der Thermodynamik irreversibler Prozesse im Einklang steht. Danach kann man für den i-ten Massenstrom in einer Gasmischung mit k Komponenten folgende allgemeine Kraftgleichung aufstellen:

$$\varrho_i \frac{d\mathfrak{v}_i}{dt} + n_i \sum_{l=1}^{k} n_i \varepsilon_{il} (\mathfrak{v}_i - \mathfrak{v}_l) = \mathfrak{F}_i \varrho_i - \operatorname{grad} p_i - \varrho_i x_i \frac{\operatorname{grad} T}{T}, \quad (32)$$

$\mathfrak{F}_i =$ äußere Kräfte pro Gramm auf Teilchen i, $p_i =$ Partialdruck und $\varepsilon_{il} = \varepsilon_{li} = \frac{8}{3}\sqrt{\frac{2}{\pi} kT \frac{m_i m_l}{m_i + m_l}}\, Q_{il} =$ Reibungskoeffizienten.

Auf der rechten Seite der Gleichung stehen die den Massenstrom J_i antreibenden Kräfte. Außer den äußeren Kräften tritt der Partialdruckgradient und eine für die Thermodiffusion verantwortliche Thermokraft auf. Neben dem Beschleunigungsglied stehen auf der linken Seite der Gl. (32) Reibungskräfte, die proportional zur Geschwindigkeitsdifferenz der einzelnen Massenströme angenommen werden. Der Proportionalitätsfaktor wächst mit dem Produkt der Teilchendichten an. Die Reibungskoeffizienten ε_{il} entstammen der gaskinetischen Theorie. Entsprechende Gleichungen gelten für die übrigen $k-1$-Komponenten der Gasmischung.

Bei Vernachlässigung der äußeren Kräfte und der Thermodiffusion ergibt sich für den von uns behandelten stationären Fall, in dem auch die Beschleunigungsglieder verschwinden, folgendes Gleichungssystem für die Geschwindigkeiten der k Massenströme:

$$n_m \sum_{l=1}^{k} n_l \varepsilon_{ml} (\mathfrak{v}_m - \mathfrak{v}_l) = -\operatorname{grad} p_m, \qquad m = 1, \ldots, k. \quad (33)$$

Hinzu kommen noch die Bedingungen, daß die Summe der Massenströme verschwindet und daß der Gesamtdruck konstant ist.

$$\sum J_m = \sum_{m=1}^{k} \varrho_m \mathfrak{v}_m = 0, \quad (33\,a)$$

$$\sum_{m=1}^{k} \operatorname{grad} p_m = \operatorname{grad} p = 0. \quad (33\,b)$$

Bei dem uns interessierenden Temperaturintervall spielt nur die Wärmeleitung durch Diffusion von Dissoziationsenergie eine Rolle, während die Ionisation noch vernachlässigt werden kann. Wir haben daher bei der Lösung des Gleichungssystems nur die sechs Molekülarten N_2, O_2, C_2, NO, CO, CN und die drei Atomarten N, O, C zu berücksichtigen. k ist in unserem Falle also gleich 9. Um das System nach den $\mathfrak{v}_i$ auflösen zu können, haben wir wieder angenommen, daß alle Moleküle

und Atome unter sich gleiche Massen und Wirkungsquerschnitte haben. Dadurch wird die Zahl der ε_{il} auf 3 reduziert:

ε_1 berücksichtigt die Stöße Molekül $\leftrightarrow$ Molekül,

ε_2 Atom $\leftrightarrow$ Molekül und ε_3 Atom $\leftrightarrow$ Atom.

Bei entsprechender Einführung in das Gleichungssystem läßt sich dieses ohne große Schwierigkeiten lösen, wobei sich für die Geschwindigkeiten der Molekül- und Atomströme folgende Formeln ergeben:

Moleküle:

$$\mathfrak{v}_i = \frac{1}{A}\left\{\frac{1}{\varrho}\operatorname{grad} p_M\left(m_M - \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} m_A\right) - \frac{\operatorname{grad} p_i}{n_i}\right\} \quad i = 1, \ldots, 6, \tag{33c}$$

Atome:

$$\mathfrak{v}_i = \frac{1}{B}\left\{\frac{1}{\varrho}\operatorname{grad} p_M\left(m_M \frac{\varepsilon_3}{\varepsilon_2} - m_A\right) - \frac{\operatorname{grad} p_i}{n_i}\right\} \quad i = 7, 8, 9, \tag{33d}$$

p_M = Partialdruck der Moleküle, p_A = Partialdruck der Atome, $p_M + p_A = p = 1{,}016 \cdot 10^6 \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2}$, $m_{M,A}$ = mittlere Masse der Moleküle bzw. der Atome, $A = n_M \varepsilon_1 + n_A \varepsilon_2$, $B = n_M \varepsilon_2 + n_A \varepsilon_3$.

Durch Multiplikation der $\mathfrak{v}_i$ mit den zugehörigen Partialdichten gelangt man zu den Massenströmen J_i. Multiplikation der Massenströme mit den zugehörigen Enthalpien h_i ergibt (bei Vernachlässigung der Thermodiffusionsvorgänge) die Energieströme $\mathfrak{W}_i$ [Gl. (30)]. Der Gesamtwärmestrom ergibt sich schließlich durch Summation über alle $\mathfrak{W}_i$:

$$\left.\begin{aligned}\mathfrak{W} = \sum_{i=1}^{k} \mathfrak{W}_i = \Bigg[\sum_{i=1}^{6} \frac{h_i \varrho_i}{A}\left\{\frac{\partial p_M}{\partial T}\left(m_M - m_A \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}\right) - \frac{1}{n_i}\frac{\partial p_i}{\partial T}\right\} + \\ + \sum_{i=7}^{9} \frac{h_i \varrho_i}{B} \cdot \left\{\frac{\partial p_M}{\partial T}\left(m_M \frac{\varepsilon_3}{\varepsilon_2} - m_A\right) - \frac{1}{n_i}\frac{\partial p_i}{\partial T}\right\}\Bigg] \operatorname{grad} T = -\varkappa_r \operatorname{grad} T.\end{aligned}\right\} \tag{34}$$

Der Klammerfaktor vor grad T ist die negative Dissoziationswärmeleitfähigkeit des gesamten Bogengases bei der Temperatur T.

Für die Berechnung benötigt man außer den bekannten Enthalpien und Dichten die Ableitungen der Partialdrucke nach der Temperatur, die graphisch ermittelt wurden, sowie die drei ε-Größen. Als Wirkungsquerschnitte wurden die schon früher angegebenen Werte eingesetzt, so daß die ε_i folgende Beträge haben:

$$\varepsilon_1 = 9{,}65 \cdot 10^{-35} \sqrt{T} \left[\frac{\text{g cm}^3}{\text{sec}}\right],$$

$$\varepsilon_2 = 7{,}15 \cdot 10^{-35} \sqrt{T},$$

$$\varepsilon_3 = 5{,}64 \cdot 10^{-35} \sqrt{T}.$$

Das Ergebnis der Berechnungen von $\varkappa_r$ ist in Fig. 3, Kurve 2, dargestellt

Durch Addition der Normalwärmeleitfähigkeit ergibt sich die in Fig. 3 dargestellte theoretische Gesamtwärmeleitfähigkeit des Bogengases (Kurve *3*). Diese hat im Gebiet von 7000° K ein ausgesprochenes Maximum, wie es von vornherein zu erwarten war. Die relative Lage wie auch der Absolutwert des Maximums wird im wesentlichen durch die Dissoziation des Stickstoffs bestimmt.

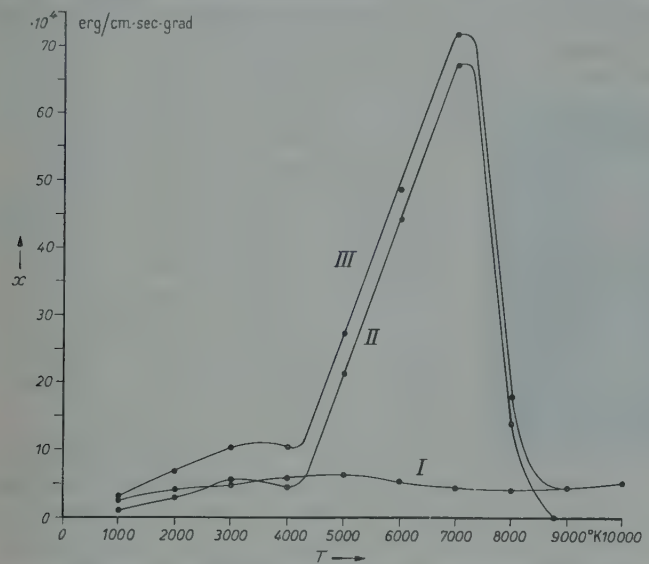


Fig. 3. Theoretisch berechnete Werte der Wärmeleitfähigkeit des Bogengases in Abhängigkeit von der Temperatur. (*I* Normale Wärmeleitfähigkeit, *II* Reaktionswärmeleitfähigkeit, *III* Gesamtwärmeleitfähigkeit)

III. Experimentelle Bestimmung der Gesamtwärmeleitfähigkeit im Temperaturbereich 4000 bis 10000° K

Der Hochstromkohlebogen zeichnet sich vor Bögen ähnlicher Art durch eine Reihe von charakteristischen Leuchterscheinungen in Form von Aureolen aus, die auch gleichzeitig Isothermen des Bogenplasmas sind (Fig. 4). Die Bogensäule wird außen durch eine schmale gelbrote Aureole begrenzt, die durch die Strahlung von CaO-Molekülen hervorgerufen wird, wobei das Ca der Kathode als Verunreinigung entstammt. Getrennt durch einen Dunkelraum folgt weiter innen eine breitere blauviolette Aureole, die von der Strahlung von CN-Molekülen herrührt. Das Innere der Bogensäule ist — von der blauen Aureole wieder durch einen Dunkelraum getrennt — von einem weißstrahlenden Kern erfüllt, dessen Strahlung im wesentlichen aus einem Kontinuum besteht. Die Temperaturverteilung im stationären Bogen ist durch die Messungen von Maecker [*8*] genau bekannt. Dem Strahlungsmaximum der äußeren CaO-Aureole entspricht danach eine Temperatur von 4000° K. Die

Temperatur des äußeren Randes der blauen Aureole beträgt 6200° K, die ihres inneren Randes 7800° K, während die äußere Begrenzung des Bogenkerns eine Temperatur von 9750° K hat. Bei einem Strom von 200 Amp herrscht in der Bogenachse je nach dem Abstand von der Kathode eine Temperatur zwischen 10000 und 12000° K.

In einer früheren Arbeit [*13*] ist über die Beobachtung der Abkühlung der Bogensäule mit Hilfe einer hoch auflösenden Zeitlupe berichtet worden, wobei der Bogen durch ein parallel zur Bogenstrecke liegendes Stromtor innerhalb 10 μsec stromlos gemacht wurde. Die quantitative Beobachtung dieser Abkühlung soll nun dazu ausgenutzt werden, die Gesamtwärmeleitfähigkeit des Bogengases in Abhängigkeit von der Temperatur zu bestimmen. Nach Abschalten des Stromes erfolgt nämlich die Abkühlung dadurch, daß die Energie (Enthalpie) nach außen durch Wärmeleitung und Strahlung abgeführt wird, wobei der letztere Anteil beim Hochstromkohlebogen wie auch der Energietransport durch Strömung vernachlässigt werden kann [*1*].

Fig. 4. Hochstromkohlebogen, 200 Amp, Säule mit Kern innerer und äußerer Aureole

Um den Vorgang formelmäßig zu erfassen, geht man am zweckmäßigsten vom allgemeinen Energieerhaltungssatz in der Form (11):

$$\varrho \frac{d}{dt}\left(\frac{\mathfrak{V}^2}{2} + u\right) = -\operatorname{div}(p\,\mathfrak{V} + \mathfrak{W}) + \sum_k \mathfrak{F}_k\, \varrho_k\, \mathfrak{v}_k \tag{35}$$

aus.

$\mathfrak{V}$ = Schwerpunktsgeschwindigkeit des Gases, u = innere Energie pro Gramm, $\mathfrak{W}$ = Wärmestrom, p = Gesamtdruck, $\frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \mathfrak{V} \cdot \operatorname{grad}$.

Die Gl. (35) sagt aus, daß sich die Energie pro Volumeneinheit durch die Divergenz eines Energiestromes und durch eine Energiequelle aus potentieller Energie ändert.

Da äußere Kräfte $\mathfrak{F}_k$ in unserem Fall vernachlässigt werden können — es käme allenfalls die Gravitation in Betracht —, erhält man nach einigen leicht durchzuführenden Umformungen unter Beachtung von

$$\frac{1}{2}\varrho \frac{d\mathfrak{V}^2}{dt} = -\mathfrak{V} \operatorname{grad} p, \tag{36}$$

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} = -\operatorname{div} \varrho\, \mathfrak{V} \tag{37}$$

und

$$h = u + pv \tag{38}$$

die Beziehung

$$\varrho\left(\frac{\partial u}{\partial t} + p\,\frac{\partial v}{\partial t}\right) + \varrho\, \mathfrak{V} \operatorname{grad} h - \mathfrak{V} \operatorname{grad} p = -\operatorname{div} \mathfrak{W}. \tag{35a}$$

Nimmt man nun an, daß der Druck bei der Abkühlung konstant bleibt, so erhält man schließlich

$$\varrho\left(\frac{\partial h}{\partial t} + \mathfrak{V}\,\mathrm{grad}\,h\right) = \varrho\,\frac{dh}{dt} = -\,\mathrm{div}\,\mathfrak{W} = \mathrm{div}\,\varkappa_{\mathrm{ges}}\,\mathrm{grad}\,T. \quad (35\,\mathrm{b})$$

Die Forderung konstanten Druckes ist natürlich nicht ganz exakt, denn in einem betrachteten Volumelement entsteht bei der Abkühlung wegen $p = nkT$ zunächst einmal eine Druckverminderung. Diese wirkt dann als antreibende Kraft für den in das Volumenelement einströmenden Massenstrom $\varrho\mathfrak{V}$, der dauernd einen Druckausgleich herbeizuführen sucht. Der Druckgradient ist also notwendig zur Erzeugung der Ausgleichsströmung, bleibt selbst aber infinitesimal klein und kann energetisch bedenkenlos vernachlässigt werden.

Die Gl. (35 b) sagt aus, daß die zeitliche Änderung der Enthalpie pro cm³ gleich der negativen Divergenz eines Wärmestromes ist. Zu beachten ist ferner noch, daß die Kontinuitätsgleichung [Gl. (37)] bei der Abkühlung stets erfüllt bleiben muß.

Zur praktischen Auswertung der Gleichungen haben wir in genügendem Abstand von der Kathode eine Querschnittsfläche (Fig. 6) durch die Bogensäule senkrecht zu ihrer Achse gelegt und zunächst angenommen, daß die Säule hier zylindrisch ist, alle in den Gleichungen vorkommenden Größen daher außer von der Zeit nur vom Abstand von der Bogenachse r abhängen. Die Gleichungen schreiben sich dann für fest gehaltene Zeit bei Berücksichtigung von $\partial h/\partial T = c_p$ und Vernachlässigung der Strahlung in Komponenten

$$\varrho c_p\left(\frac{\partial T}{\partial t} + \mathfrak{V}_r\,\frac{\partial T}{\partial r}\right) = \frac{1}{r}\,\frac{\partial}{\partial r}\,r\varkappa\,\frac{\partial T}{\partial r} \quad (35\,\mathrm{c})$$

und

$$\frac{\partial\varrho}{\partial T}\,\frac{\partial T}{\partial t} = -\,\frac{1}{r}\,\frac{\partial}{\partial r}\,r\varrho\,\mathfrak{V}_r. \quad (37\,\mathrm{a})$$

Bis auf $\mathfrak{V}_r(r)$ und $\varkappa(r)$ sind alle Größen dem Experiment bzw. den Rechnungen zu entnehmen.

Um $\varkappa(r)$ zu bestimmen, muß man zunächst aus der Kontinuitätsgleichung $\mathfrak{V}_r(r)$ durch Integration ermitteln:

$$\mathfrak{V}_r(r) = -\,\frac{1}{r\varrho}\int_0^r r\,\frac{\partial\varrho}{\partial T}\,\frac{\partial T}{\partial t}\,dr = -\,\frac{1}{r\varrho}\int_0^r g(r)\,dr. \quad (39)$$

Diese $\mathfrak{V}_r(r)$ setzt man dann in die Energiegleichung ein und erhält:

$$\varkappa_{\mathrm{ges}}(r) = \frac{1}{r\,\partial T/\partial r}\int_0^r r\varrho c_p\left(\frac{\partial T}{\partial t} + \mathfrak{V}_r\,\frac{\partial T}{\partial r}\right)dr - \frac{1}{l(r)}\int_0^r f(r)\,dr. \quad (40)$$

Aus $T = T(r)$ kann man dann $\varkappa = \varkappa(T)$ bestimmen.

Fig. 5. Zeitlupenserie eines abklingenden Hochstromkohlebogens, 200 Amp, Elektrodenabstand 3,5 cm, zeitlicher Bildabstand 4,8 µsec, erstes Bild 8,6 µsec nach Abschalten des Bogenstromes

Zur Bestimmung des zeitlichen und örtlichen Verlaufes der Temperatur in der Bezugsfläche haben wir die einzelnen Zeitlupenbilder (Fig. 5) vergrößert projiziert und in der Projektion die einzelnen Aureolen

nachgezeichnet. So erhält man zunächst — gestützt auf vier Temperaturwerte — mit hinreichender Genauigkeit das Isothermenfeld der Bogensäule zu verschiedenen Zeiten nach Abschalten des Stromes (Fig. 6). Hieraus kann man die Temperatur in Abhängigkeit von r im Bezugsquerschnitt für die verschiedenen Zeiten ermitteln (Fig. 7). Denkt man sich die einzelnen Temperaturkurven über dem Bogenradius zu einem dreidimensionalen Gebilde mit der Zeit als dritter Koordinate zusammengesetzt, so gelingt es, für verschiedene Abstände von der Bogenachse r

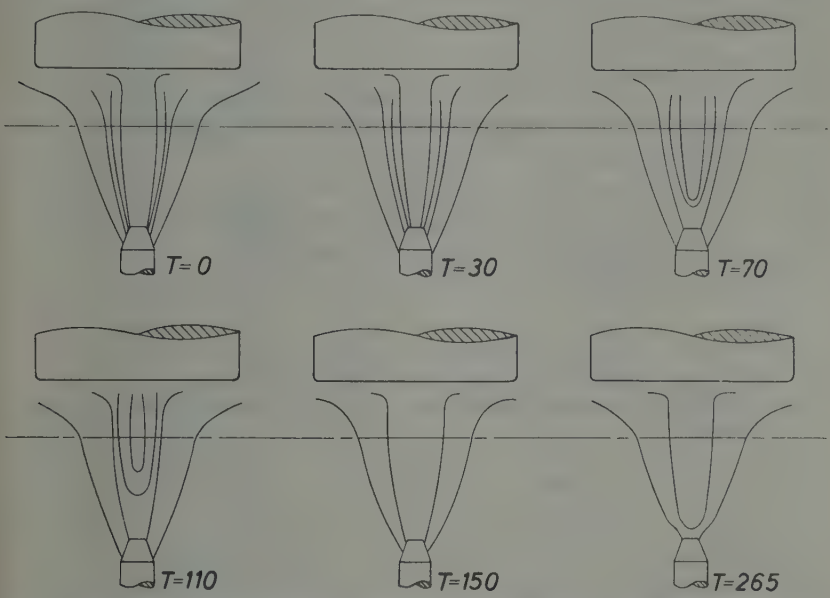


Fig. 6. Isothermenfeld eines abklingenden Bogens zu verschiedenen Zeiten (in μsec) nach Abschalten des Stromes mit eingezeichneter Bezugsfläche. (Temperatur der Isothermen von außen nach innen: 4000, 6200, 7800 und 9750° K)

die Temperatur als Funktion der Zeit zu bestimmen. In Fig. 8 ist diese Abhängigkeit aufgetragen, wobei die oberste Kurve einem Abstand 1 mm von der Achse, jede folgende einem um 1 mm größeren Abstand entspricht. Die oberste Kurve konnte nur bis zu einer Zeit von etwa $15 \cdot 10^{-5}$ sec gezeichnet werden, da nach dieser Zeit für die Mitte des Bogens keine Temperaturbestimmung wegen des schon verschwundenen Bogenkerns (s. Fig. 4) mehr möglich war. (Die Auswertung wurde auch nur bis zu diesem Zeitpunkt vorgenommen.) Die oberste Kurve sollte sich aber in ihrem weiteren Verlauf den darunter liegenden anschmiegen.

Mit dem gemessenen Temperaturverlauf $T(r, t)$ sind nun alle Größen für die Bestimmung von $\varkappa$ gegeben, da Dichte und spezifische Wärme rechnerisch als Funktion von T bereits bestimmt wurden. Da in die

Gleichungen die Ableitungen der Temperatur nach Ort und Zeit eingehen, mußten diese durch graphische Differentiationen der Kurven $T = T(r)_t$ und $T = T(t)_r$ gebildet werden. Damit konnte dann zunächst $g = g(r)$ [Gl. (39)] und durch Integration $\mathfrak{B}_r(r)$ bestimmt werden. Für $\mathfrak{B}_r(r)$ ergaben sich Werte, die bei einigen m/sec liegen. Mit $\mathfrak{B}_r(r)$ wurde

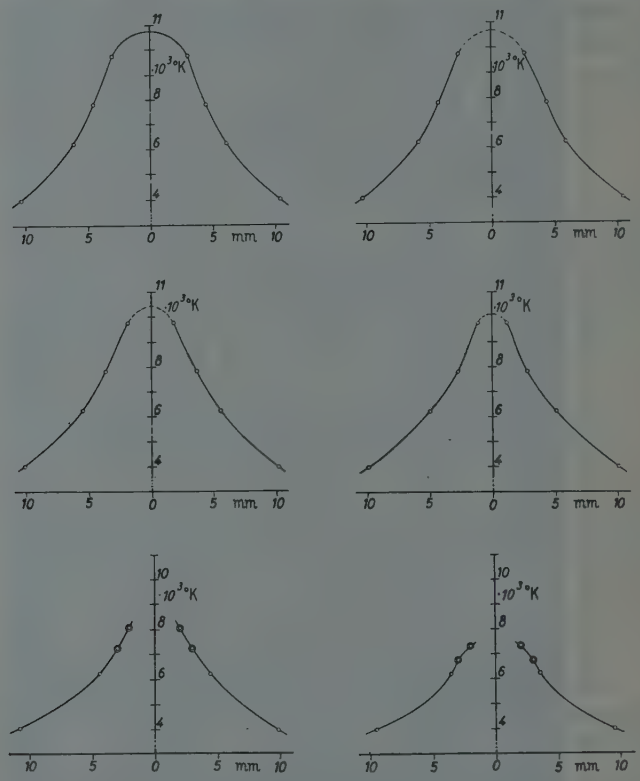


Fig. 7. Temperaturverteilung im Bezugsquerschnitt senkrecht zur Bogenachse zu verschiedenen Zeiten nach Abschalten des Bogenstromes. (Zeiten wie in Fig. 6.) ◎: aus Fig. 8 extrapolierte Werte

dann $f = f(r)$ [Gl. (40)] ermittelt und schließlich wieder durch graphische Integration $\varkappa = \varkappa(r(T))$ bestimmt. Die Mittelwertskurve $\varkappa = \varkappa(T)$ aus 18 Auswertungen ist in Fig. 9 über der Temperatur aufgetragen. Die Abweichung der Einzelwerte von den Mittelwerten betragen maximal etwa $\pm 20\%$. Der relative Verlauf der Kurven aber ist bei allen Einzelauswertungen fast der gleiche. Die Temperaturen der Maxima der Einzelkurven weichen von der Temperatur des Maximums der Mittelwertskurve, das bei etwa 5000° K liegt, um höchstens $\pm 200°$ K ab.

Die Tatsache, daß die Bogensäule nicht ganz zylindrisch ist, und damit auch Wärme in z-Richtung abgeleitet wird, hat auf den Verlauf

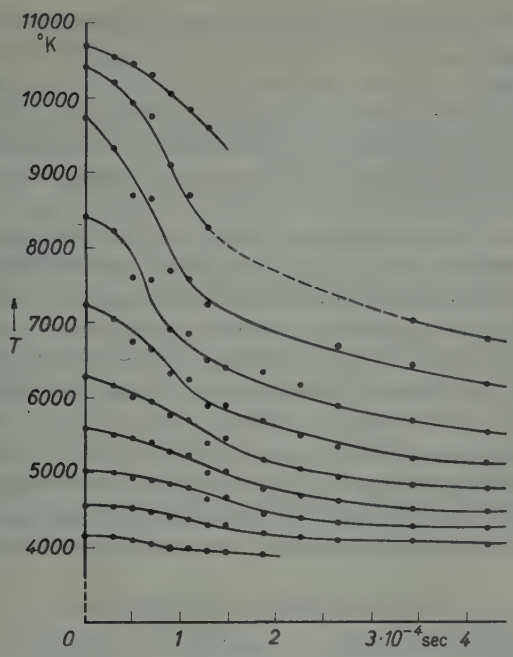


Fig. 8. Temperatur als Funktion der Zeit in verschiedenen Abständen von der Bogenachse

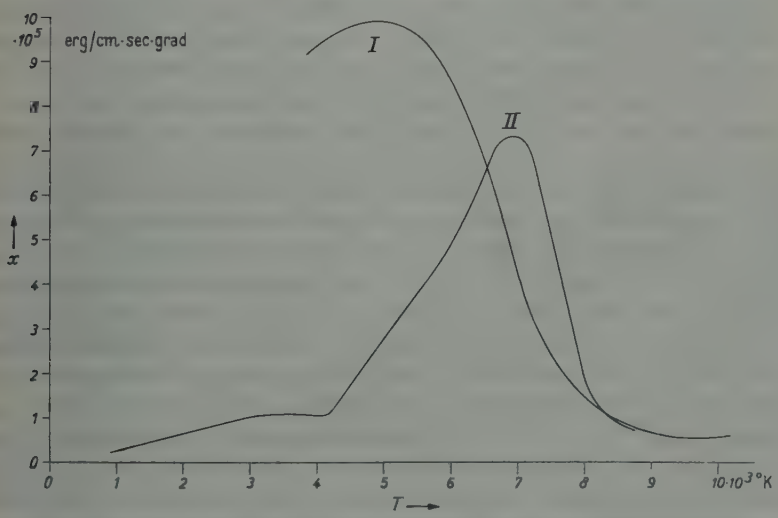


Fig. 9. Experimentell ermittelte $\varkappa(T)$-Kurve (I) mit eingezeichneter theoretischer Kurve (II) ($D_{N_2} = 9{,}76$ eV)

von $\varkappa(T)$ nur einen geringen Einfluß. Man kann diesen Energieanteil durch Iteration berücksichtigen, indem man die z-Komponenten von

div $\varkappa$ grad T, $\mathfrak{V}$ grad T und div $\varrho\mathfrak{V}$ in der Energie- und Kontinuitätsgleichung mitschreibt,

$$\varrho c_p\left(\frac{\partial T}{\partial t}+\mathfrak{V}_r\frac{\partial T}{\partial r}+\mathfrak{V}_z\frac{\partial T}{\partial z}\right)=\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}r\varkappa\frac{\partial T}{\partial r}+\frac{\partial}{\partial z}\varkappa\frac{\partial T}{\partial z}, \tag{35d}$$

$$\frac{\partial\varrho}{\partial T}\frac{\partial T}{\partial t}=-\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}r\varrho\mathfrak{V}_r-\frac{\partial}{\partial z}\varrho\mathfrak{V}_z, \tag{37b}$$

die nach z zu differenzierenden Glieder mit auf die linke Seiten der Gleichungen nimmt, für $|\mathfrak{V}|$ und $\varkappa$ die beim zylindrischen Bogen angenommenen Werte einsetzt, nochmals integriert und die Iteration solange wiederholt, bis die $\varkappa(r)$ konstant werden. Für zwei der ausgewerteten Aufnahmen haben wir dieses umständliche und zeitraubende Verfahren durchgeführt. Die anfangs bestimmten $\varkappa$-Werte erniedrigten sich um weniger als maximal 10%, der relative Verlauf der $\varkappa(T)$-Kurven wurde nicht geändert. Aus diesem Grunde lohnte es sich nicht, die Iteration für alle Auswertungen durchzuführen. Allenfalls müssen die ermittelten $\varkappa$-Werte noch um etwa 5 bis 10% erniedrigt werden, was sich im Vergleich zu den theoretischen Werten nur günstig auswirken würde.

IV. Diskussion der Ergebnisse

Der Vergleich der in Fig. 9 dargestellten rechnerisch und experimentell bestimmten Kurven für $\varkappa=\varkappa(T)$ zeigt, daß eine größenordnungsmäßige Übereinstimmung der Absolutwerte wie auch des relativen Verlaufs der Kurven vorhanden ist. Die experimentelle Kurve beginnt bei 4000° K, — darunter konnte nicht gemessen werden — hat bei 5000° K ein deutliches Maximum, fällt dann zu höheren Temperaturen relativ steil ab, erreicht bei 9500° K ein Minimum, um danach wieder leicht anzusteigen. In diesem Wiederanstieg zeigt sich die beginnende Ionisation, die bei der berechneten Kurve nicht berücksichtigt wurde. Die theoretische Kurve hat nach einem relativ flachen Anstieg bei etwa 6750° K ihr Maximum, fällt von dort zu höheren Temperaturen ebenfalls steil ab, um bei 9500° K in die Kurve für die normale Wärmeleitfähigkeit einzumünden. Der Unterschied in den Absolutwerten beider Kurven erscheint uns nicht sehr schwerwiegend, wenn man die Ungenauigkeiten der in die Messungen und Rechnungen eingehenden Größen berücksichtigt. Die verschiedene Lage der Maxima beider Kurven kann dagegen kaum auf Meß- oder Rechenungenauigkeiten zurückgeführt werden, da alle experimentell ermittelten Kurven ihr Maximum bei ungefähr der gleichen Temperatur (5000 ± 200° K) haben. Zum Maximum der Rechnung trägt im wesentlichen die Dissoziation des Stickstoffs bei, das mit 55,3% am Gesamtgas beteiligt ist. KING [5], der $\varkappa(T)$ für reinen Stickstoff berechnet hat, findet dessen Maximum ebenfalls bei knapp 7000° K, so daß an der Richtigkeit der relativen Lage des

theoretischen Maximums kaum ein Zweifel bestehen kann. Wir haben nun zunächst daran gedacht, daß die von uns benutzte Dissoziationsenergie von N_2 mit 9,73 eV doch zu hoch und der früher gebräuchliche Wert mit 7,38 eV richtig ist. Um dies zu berücksichtigen, haben wir alle Berechnungen (Gasgleichgewichte, Enthalpien, spezifische Wärmen, Dichten, Massenströme) sowie die Auswertung der Aufnahmen (andere Werte für ϱ und c_p!) mit $D_{N_2} = 7{,}38$ eV nochmals durchgeführt. Das

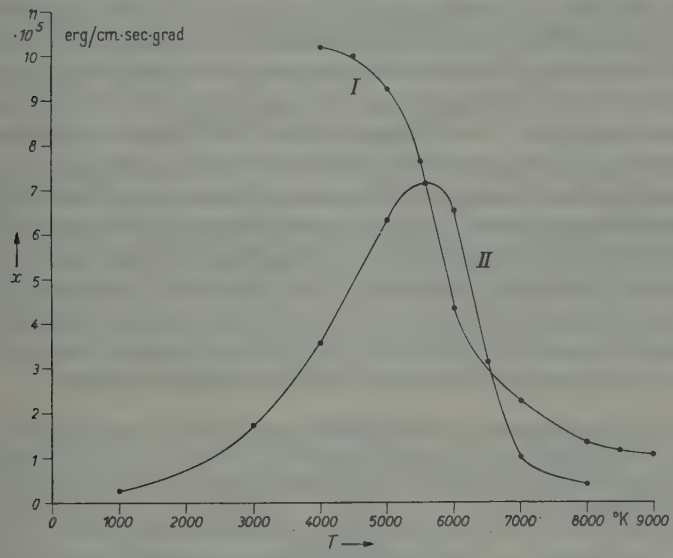


Fig. 10. Experimentell (*I*) und theoretisch (*II*) ermittelte $\varkappa(T)$-Kurven unter Annahme einer Dissoziationsenergie für Stickstoff von $D_{N_2} = 7{,}38$ eV

Ergebnis der $\varkappa$-Bestimmungen ist in Fig. 10 aufgezeichnet. Beide $\varkappa$-Kurven sind etwa gleich stark gegenüber den Kurven in Fig. 9 zu tieferen Temperaturen verschoben. Daß dies Verfahren nicht die Möglichkeit gibt, absolut für die eine oder andere Dissoziationsenergie des N_2 zu entscheiden, war von vornherein klar, da in die Auswertung der Messung die berechnete spezifische Wärme eingeht, die auch bei der Berechnung der Reaktionsleitfähigkeit eine maßgebende Rolle spielt. Eine Verringerung der Temperaturdifferenz zwischen beiden Maxima hätte aber unter Umständen einen Hinweis auf die Wahrscheinlichkeit für die eine oder andere Dissoziationsenergie geben können. Auch eine Erhöhung der Dissoziationsenergie des CO von 9,7 auf 11,11 eV kann diesen Unterschied nicht beseitigen, wie eine Abschätzung zeigte.

Uns erscheint das Vorhandensein von Relaxationserscheinungen eine Möglichkeit für die Verschiebung zwischen beiden Kurven zu sein. Diese könnte z. B. darin bestehen, daß die Rekombination von Atomen

zu Molekülen nicht dem Massenwirkungsgesetz entsprechend erfolgt, sondern daß Atome in Gebiete zu tiefer Temperatur diffundieren, ehe sie die Möglichkeit zur Rekombination und damit zur Abgabe ihrer potentiellen Energie finden. Auch an die Bildung metastabiler Moleküle wäre zu denken, die ebenfalls ihre überschüssige Energie in Bereiche tieferer Temperaturen, als es dem Gleichgewicht entspricht, verschleppen könnten. Das Auftreten solcher Effekte würde die theoretische $\varkappa(T)$-Kurve zweifellos in Richtung auf die von uns experimentell ermittelte Kurve verschieben. Aus den zahlreichen Untersuchungen über den aktiven Stickstoff ist bekannt, daß solche oder ähnliche Vorgänge gerade beim Stickstoff auftreten, wenn dort auch zum Teil ganz andere Verhältnisse vorliegen. Einen Hinweis darauf, daß solche Effekte auch bei Stickstoff von Atmosphärendruck vorhanden sind, gibt eine vor kurzem erfolgte Veröffentlichung von LEHMANN, SCHULZE und WINDE [*6*]. Die Verfasser haben einen Wechselstromlichtbogen in einem Stickstoffwirbel gebrannt und fanden, daß das den Bogen seitlich durch ein Rohr verlassende Wirbelgas eine längere Zeit nachleuchtet, wobei die Temperatur des leuchtenden Gases so niedrig ist, daß man die Hand längere Zeit in den Gasstrom halten kann. Die Verfasser nehmen an, daß es sich um das Leuchten energiereicher Stickstoffmoleküle handelt.

Den Herren Professor Dr. W. FINKELNBURG und Dr. H. MAECKER bin ich für wertvolle Diskussionen zu Dank verpflichtet. Fräulein L. SCHUH und Herrn A. RADÜ danke ich für die Hilfe bei den zahlreichen und langwierigen Auswertungen und Rechnungen.

Literatur

[*1*] BRINKMANN, H.: Optische Studie von de Elektrische Lichtboog. Diss. Utrecht 1937. — [*2*] EUCKEN, A.: Lehrbuch der Chemischen Physik, Bd. II, 1. Leipzig 1950. — [*3*] FAST, J. D.: Philips Res. Rep. **2**, 382 (1947). — [*4*] FINKELNBURG, W., u. H. MAECKER: Handbuch der Physik, Bd. 22. Heidelberg 1956. — [*5*] KING, L. A.: Nature, Lond. **174**, 1008 (1954). — [*6*] LEHMANN, K., H. SCHULZE u. B. WINDE: Z. phys. Chem. **205**, 178 (1956). — [*7*] MAECKER, H.: Z. Physik **141**, 198 (1955). — [*8*] MAECKER, H.: Z. Physik **136**, 119 (1953). — [*9*] MAECKER, H., u. TH. PETERS: Z. Physik **144**, 586 (1956). — [*10*] MEIXNER, J.: Z. Naturforsch. **7**a, 553 (1952). — [*11*] SCHLÜTER, A.: Z. Naturforsch. **5**a, 72 (1950); **6**a, 73 (1951). — [*12*] WIENECKE, R.: Z. Physik **143**, 128 (1955). — [*13*] WIENECKE, R.: Z. Physik **143**, 118 (1955). — [*14*] WILLERS, A.: Methoden der Praktischen Analysis. Berlin 1950.

Zeitschrift für Physik, Bd. 146, S. 59—64 (1956)

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt

Die Sättigungsmagnetisierung von Nickel unter hohem hydrostatischem Druck

Von

KURT HANS V. KLITZING und JOHANNES GIELESSEN

Mit 3 Figuren im Text

(Eingegangen am 20. Mai 1956)

Die Messungen ergaben, daß der Druckkoeffizient des Magnetisierungskraftflusses von kaltverformtem und weichgeglühtem Nickel bei allseitigem Druck bis 5300 kp/cm² und bei einer Leerinduktion $B_0 = 0{,}635$ Wb/m² ($H = 6350$ Oe) kleiner ist als $\pm 1{,}2 \cdot 10^{-7}$ cm²/kp. Die Messungen bestätigen frühere Resultate von EBERT und KUSSMANN[1]. — Die Meßergebnisse von JONES und STACEY[2,3], bei denen wesentlich höhere positive Druckkoeffizienten gefunden worden waren, sind vielleicht durch die dabei angewendete Kombination von allseitigem und einseitigem Druck zu erklären; eine einseitige Druckbelastung allein bewirkt indessen bei genügend hohen Feldstärken keine meßbare Flußänderung.

Der Einfluß hohen allseitigen Druckes auf die Magnetisierung von Nickel ist seinerzeit von EBERT und KUSSMANN[1] untersucht worden. Bei Drucken bis etwa 3000 kp/cm² zeigte der Druckkoeffizient des Kraftflusses bei höheren Feldstärken stets negative und mit wachsender Feldstärke dem Betrage nach abnehmende Werte. Gemessen wurden für weichgeglühtes Nickel bei $B_0 = 0{,}159$ Wb/m² (1590 Oe) der Wert $\frac{1}{\Phi_0} \cdot \frac{d\Phi}{dp} = -1 \cdot 10^{-7} \frac{\text{cm}^2}{\text{kp}}$; für hart gezogenes Nickel bei $B_0 = 0{,}190$ Wb/m² (1900 Oe) der Wert $\frac{1}{\Phi_0} \cdot \frac{d\Phi}{dp} = -5 \cdot 10^{-7} \frac{\text{cm}^2}{\text{kp}}$.

Eine neuere Arbeit von JONES und STACEY[2,3] berichtete über Messungen der Sättigungsmagnetisierung von kaltverformtem Nickel unter Drukken bis 10000 kp/cm² bei Leerinduktionen $B_0 = 1{,}2$ Wb/m² (12000 Oe). Dabei wurde ein Anstieg des Sättigungswertes gefunden, der bei niedrigen Drucken steil, bei höheren flacher verläuft. Die Zunahme betrug bei 3000 kp/cm² $\frac{\Delta\Phi}{\Phi_0} = +8{,}7\%$; bei 10000 kp/cm² $\frac{\Delta\Phi}{\Phi_0} = +11{,}6\%$. Dies entspräche einem mittleren Druckkoeffizienten der Magnetisierung für 3000 kp/cm² von $+2{,}9 \cdot 10^{-5}$ und für 10000 kp/cm² von $+1{,}16 \cdot 10^{-5}$ cm²/kp.

[1] EBERT, H., u. A. KUSSMANN: Phys. Z. **38**, 437 (1937).
[2] JONES, G.O., u. F.D. STACEY: Proc. phys. Soc. Lond. B **66**, 255 (1953).
[3] STACEY, F. D.: Canad. J. Phys. **34**, 304 (1956).

Nach Angabe von JONES und STACEY war der Druck in der Probe „nicht rein hydrostatisch, sondern ein Mittelding zwischen hydrostatischem und einseitigem Druck". Trotzdem vergleichen die Verfasser ihre Messungen mit denen von EBERT und KUSSMANN und vermuten bei den letzteren apparativ bedingte Meßfehler. Aus diesem Grunde erschien eine erneute Messung der Wirkung rein hydrostatischen Druckes auf die Sättigung des Nickels zur Klärung der Unterschiede in den Resultaten beider Arbeiten notwendig. Dabei sollten nach Möglichkeit verschiedene Meßmethoden Anwendung finden, um etwa noch vorhandene apparativ bedingte Fehler ausschalten zu können.

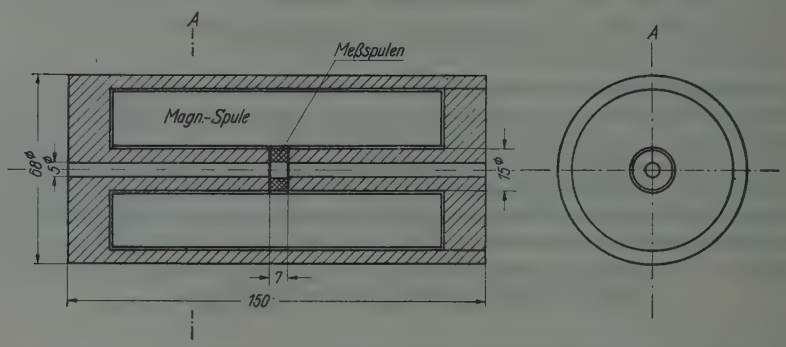


Fig. 1. Rundes Joch

Von uns wurden drei verschiedene Meßmethoden benutzt. Anordnung I bestand aus einem zylindrischen Joch gemäß Fig. 1, das in eine Druckkammer von 75 mm Innendurchmesser eingesetzt werden konnte. Bei einem Polabstand von 7 mm lieferte es Werte der Leerinduktion bis $B_0 = 0{,}4$ Wb/m². Die stabförmige, aus Mondnickel hergestellte Probe war 4,9 mm dick und wurde in die Jochbohrung eingesetzt. Mehrere konzentrische Meßspulen gleicher Windungszahl erlaubten die Bestimmung der Feldstärke am Ort der Probe durch Extrapolation auf die Probenoberfläche. Da der hydrostatische Druck nicht nur auf die Probe, sondern auch auf das Jochmaterial — Weicheisen — einwirkte, zeigte sich eine Druckabhängigkeit der Feldstärke, die bei dem höchsten angewendeten Druck (etwa 5000 kp/cm²) $-3{,}5\,\%$ betrug. Dieser Einfluß schloß einen Vergleich der mit und ohne Druck gemessenen Kraftflußwerte aus; vielmehr mußte zunächst das Produkt $\mu_0 \cdot H$ von der jeweils gemessenen Induktion in Abzug gebracht werden. Da andererseits die Extrapolation der Feldstärke auf die Probenoberfläche nur wenig genaue Werte lieferte, ging aus diesen Messungen schließlich nur hervor, daß der hydrostatische Druck die Sättigungsmagnetisierung der Probe sowohl im kaltverformten als im weichgeglühten Zustand um weniger als 2% änderte.

Anordnung II war grundsätzlich anders aufgebaut. Zwischen den 10×10 cm² großen ebenen Polflächen eines Elektromagneten befand sich das Druckgefäß. Dieses bestand aus austenitischem Chromnickelstahl (Söding CNL) mit 17% Cr und 9% Ni; es hatte außen 60, innen

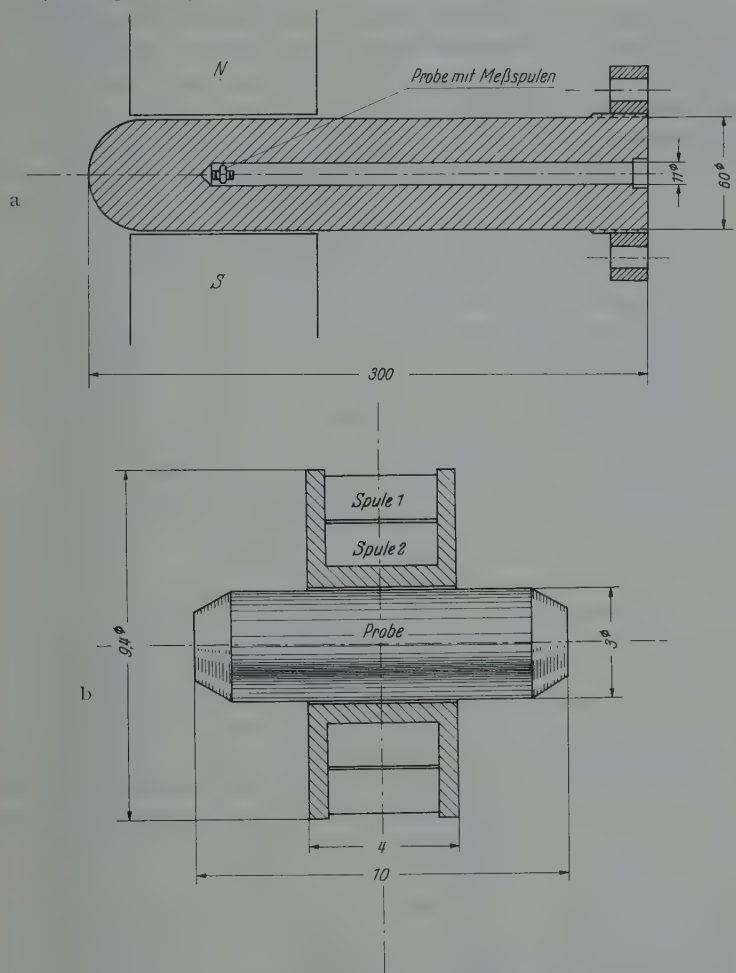


Fig. 2 a u. b. a Druckgefäß; b Probe mit Spulen gemäß Anordnung II

11 mm Durchmesser bei 300 mm Länge (Fig. 2a). Durch vorangegangene erhöhte Druckbelastung war es kaltverformt worden, so daß es Drucke bis 7000 kp/cm² aushielt. Über die Herstellungsweise wird an anderer Stelle gesondert berichtet werden. Das Material war, abgesehen von einer geringen Menge martensitischer Phase, die sich bei der Kaltverfestigung im Bereich der stärksten Verformung gebildet hatte,

unmagnetisch. Die Messungen wurden im übrigen so durchgeführt, daß sie durch die Anwesenheit des Verformungsmartensits nicht beeinflußt werden konnten. — Das offene Ende des Druckgefäßes war durch einen 20 mm dicken Außenflansch aus hochelastischem Stahl verstärkt und an die Druckapparatur angeschlossen. Die druckdichten elektrischen Durchführungen waren von der schon früher beschriebenen Art[4]. Der Druck wurde durch ein Manganinwiderstandsmanometer mit DIESSELHORST-Kompensator ermittelt.

Die Nickelprobe bestand aus Mondnickel; sie war zylindrisch geformt mit konisch abgedrehten Enden, entsprechend Fig. 2b. Sie war umgeben von zwei kurzen konzentrischen Spulen mit je 134 Windungen von verschiedenem Durchmesser. Spule 2 diente zur Messung der Induktion; Spule 1 und 2, gegeneinandergeschaltet, ermöglichten die Messung der Feldstärke mit Hilfe eines Spiegelfluxmeters. Der Elektromagnet wurde hierzu kommutiert.

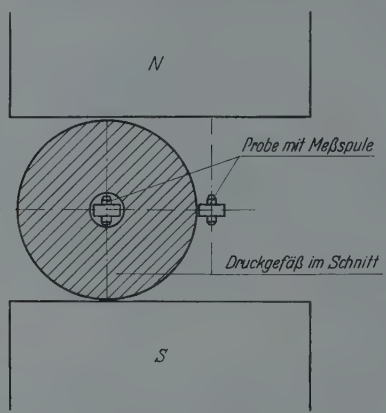


Fig. 3. Anordnung III

An der Probe befand sich noch ein Thermoelement zur Messung der Temperatur. — Bei der Messung wurden Induktion der Probe und Feldstärke nacheinander bei festgehaltenem Druck mit sorgfältig eingehaltener Magnetisierungsstromstärke bestimmt. Nach jeder Druckänderung wurde der Temperaturausgleich abgewartet. Die Messungen zeigten, daß die Änderungen der Magnetisierung des Nickels durch Druck bis zu 6000 kp/cm² bei $B_0 = 0{,}6$ Wb/m² (6000 Oe) kleiner sein mußten als 0,35 % des Magnetisierungsflusses. Die Änderung lag unterhalb der Meßgenauigkeit. Hiernach errechnet sich für den Druckkoeffizienten dieser Größe ein Betrag kleiner als $\pm 5{,}8 \cdot 10^{-7}$ cm²/kp.

Die Anordnung III war ähnlich gestaltet wie die beschriebene Anordnung II. Es wurde das gleiche Druckgefäß benutzt, jedoch wurden zwei formgleiche Nickelproben — gemäß Fig. 3 — verwendet, mit dem Unterschied, daß beide Proben je eine gleichartige Spule mit 200 Windungen trugen. Eine Probe nebst Spule befand sich im Druckgefäß, die andere außen daneben. Beide waren in ihrer Lage zum Magneten fixiert. Die zwei Spulen waren gegeneinander und mit dem Fluxmeter in Reihe geschaltet. Beim Kommutieren des Magnetfeldes wurde also die Differenz der Kraftflüsse beider Proben gemessen. Da die Windungsfläche

[4] GIELESSEN, J., u. K.H. v. KLITZING: Z. Physik **145**, 151 (1956).

der äußeren Spule etwas größer war, blieb ein kleiner Restausschlag. Die Änderung dieses Restausschlages bei Druckbeanspruchung der in das Druckgefäß eingebauten Probe sollte das Maß der gesuchten Änderung der Sättigung der Nickelprobe unter Druck liefern.

Leerversuche ohne Proben zeigten, daß durch allseitigen Druck die Windungsfläche der im Druckgefäß befindlichen Sekundärspule verkleinert wurde. Die Änderung der Windungsfläche war aber reversibel und dem Druck proportional. Durch Abzug dieser Änderung von der bei Anwesenheit der Nickelproben gemessenen Werte war es möglich, den Einfluß des Druckes auf die Sättigung des Nickels zu untersuchen.

Beide Meßreihen — mit und ohne Proben — wurden mehrfach wiederholt, und zwar sowohl mit kaltbearbeiteten als auch mit weichgeglühten Nickelproben. Die Leerinduktion war bei diesen Messungen immer die gleiche, nämlich $B_0 = 0{,}635$ Wb/m² (6350 Oe). Ein Einfluß des Druckes auf die Sättigung war nicht erkennbar. Sowohl bei kaltverformtem als auch bei weichgeglühtem Ni lag der Druckkoeffizient des Magnetisierungsflusses bis zu Drucken von 5300 kp/cm² unterhalb der Meßgenauigkeit, d.h. er war kleiner als $\pm 1{,}2 \cdot 10^{-7}$ cm²/kp.

Dieses Resultat stimmt mit den Messungen von Ebert und Kussmann für weichgeglühtes Nickel überein. Bei hartgezogenem Nickel würde die Extrapolation der von Ebert und Kussmann gemessenen Werte auf die von uns benutzte höhere Feldstärke etwa den Wert -2 bis $-3 \cdot 10^{-7}$ cm²/kp erwarten lassen. Da aber die Kaltverformung unserer Proben mit der Reduziermaschine, also durch Hämmern, erfolgt war, kann dieser Unterschied auf den verschiedenen Probenzustand zurückgeführt werden.

Wenn man nach einer Erklärung für die von Jones und Stacey beobachtete starke Zunahme der Sättigungsmagnetisierung unter Druck sucht, so wird man zunächst das von den Verfassern angegebene Vorhandensein einer einseitigen Druckkomponente in Betracht ziehen. Leider gibt die Arbeit keine Zahlenwerte für die Größe dieser Komponente. Daß einseitiger Druck in Feldrichtung die Magnetisierung des Nickels stark erhöht, wurde schon von Ewing[5] festgestellt und später von Becker und Kersten[6] näher untersucht. Diese Untersuchungen beziehen sich freilich nur auf vergleichsweise niedrige Feldstärken; üblicherweise wird die Erscheinung als eine Erleichterung des Magnetisierungsvorganges infolge Vorwegnahme der magnetostriktiven Vorgänge durch elastische Arbeit aufgefaßt, nicht aber als eine Erhöhung des Wertes der spontanen Magnetisierung. Man würde nach dieser Auffassung also erwarten, daß der Einfluß einseitigen Druckes auf die

[5] Ewing, J.A.: Magnetic induction in iron and other metals. London 1900.
[6] Becker, R., u. M. Kersten: Z. Physik **64**, 662 (1930).

Magnetisierung bei genügend hohen Feldstärken, im Bereich der magnetischen Sättigung, überhaupt verschwindet, jedenfalls bei solchen Metallen, die auch auf allseitigen Druck dann nicht mehr ansprechen. Jones und Stacey fanden aber eine erhebliche Steigerung der Magnetisierung über die ohne Druckbeanspruchung gemessenen Sättigungswerte hinaus.

Zur Prüfung des Einflusses einer *einseitigen* Druckbeanspruchung auf den Sättigungswert wurden von uns einige ergänzende Messungen vorgenommen. Eine zylindrische Probe aus kaltverformtem Mondnickel von 7 mm Durchmesser und 45 mm Länge wurde in die axiale Bohrung eines Topfmagneten mit 4 mm Polabstand eingesetzt und durch eine geeignete Hebeleinrichtung mit einem Druck von 1600 kp/cm² in Feldrichtung belastet, während das Magnetfeld eingeschaltet war. Die bei Be- und Entlastung eintretende Magnetisierungsänderung wurde fluxmetrisch gemessen. Es zeigte sich, wie erwartet, ein mit zunehmender Feldstärke abnehmender Einfluß des Druckes auf den Magnetisierungsfluß. Bei einer Leerinduktion von 2,5 Wb/m² war die Änderung des Magnetisierungsflusses durch die oben angegebene Belastung kleiner als die Meßgenauigkeit, d.h. kleiner als 0,5 ‰.

Eine Wiederholung der Messungen von Jones und Stacey unter sorgfältiger Trennung der Wirkung allseitigen und des gleichzeitig aufgebrachten einseitigen Druckes wäre von großem Interesse.

Zeitschrift für Physik, Bd. 146, S. 65—74 (1956)

Aus dem I. Physikalischen Institut der Universität München

Über den Einfluß von spontaner, wahrer und ferromagnetischer Magnetisierung auf den elektrischen Widerstand

Von

EBERHARD BÖHRINGER

Mit 9 Figuren im Text

(Eingegangen am 20. Mai 1956)

Über die Widerstandsänderung ferromagnetischer Drähte liegen in folgender Richtung Ergebnisse vor:

a) Über die longitudinale Widerstandsänderung in Abhängigkeit von der ferromagnetischen Magnetisierung bis zur Sättigung, zwischen Zimmertemperatur und CURIE-Punkt[1, 2, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11].

b) Über die longitudinale und transversale Widerstandsänderung oberhalb der „technischen" Sättigung (durch wahre Magnetisierung) im gleichen Temperaturbereich[1, 2, 3, 4, 8, 10, 11].

Es fehlen noch die entsprechenden Messungen bei tiefer Temperatur und besonders Messungen der transversalen Widerstandsänderung in Abhängigkeit von der Magnetisierung. Diese Lücke soll in der vorliegenden Arbeit geschlossen, der Anschluß an die früheren Messungen durch einige Kontrollmessungen sichergestellt werden.

Ziel der Arbeit ist, die beiden Widerstandsänderungen in Beziehung zur Widerstandsanomalie der ferromagnetischen Metalle zu bringen.

Fig. 1 zeigt die r-Werte ($R/R_{0°C}$) für Nickel. Die Widerstandskurve des Palladiums ist so dazu eingezeichnet, daß sie oberhalb der Ni-CURIE-Temperatur mit der Ni—r-Kurve zusammenfällt[12].

---

[1] WILLIAMS, W.E.: Phil. Mag. **9**, 77 (1905).
[2] JONES, W.M., u. J.P. MALAM: Phil. Mag. **27**, 649 (1914).
[3] GERLACH, W.: Z. Physik **62**, 253 (1930).
[4] GERLACH, W., u. K. SCHNEIDERHAN: Ann. Phys. **6**, 772 (1930).
[5] STIERSTADT, O.: Phys. Z. **31**, 561 (1930).
[6] GERLACH, W.: Ann. Phys. **8**, 649 (1931).
[7] SCHNEIDERHAN, K.: Ann. Phys. **11**, 385 (1931).
[8] ENGLERT, E.: Ann. Phys. **14**, 589 (1932).
[9] GERLACH, W.: Ann. Phys. **14**, 613 (1932).
[10] ENGLERT, E., u. W. GERLACH: Heraeus-Vakuum-Schmelze 1923—1933, S. 109.
[11] GERLACH, W.: Leipz. Vortr. **1933**, 10.
[12] Begründung für den Ni—Pd-Vergleich bei: GERLACH, W., H. BITTEL u. S. VELAYOS: Ber. bayr. Akad. Wiss., Math.-naturwiss. Abt. **1936**, speziell S. 124—126.

Setzt man die Differenz der Pd- und Ni-Kurven, die „ferromagnetische Widerstandsanomalie", in Beziehung zum Quadrat der spontanen Magnetisierung, d.h.

$$\frac{\delta R}{R_0} = \frac{R_P - R}{R_0} = b \cdot \sigma^2, \tag{1}$$

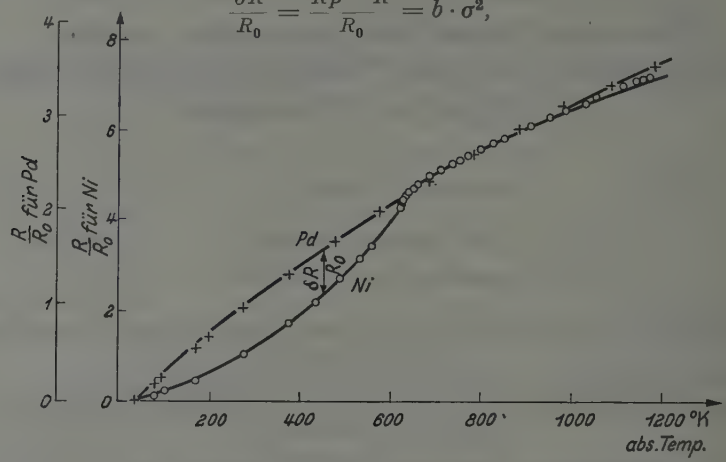


Fig. 1. R/R_0 von Palladium und Nickel in Abhängigkeit von der Temperatur

so ist von der CURIE-Temperatur abwärts bis etwa 100° C $b = \text{const} = 4{,}8 \cdot 10^{-4}$ el.mag. CGS und fällt dann angenähert linear auf 0 bei $-273°$ C ab (Fig. 2). Auch dieses Verhalten war aufzuklären.

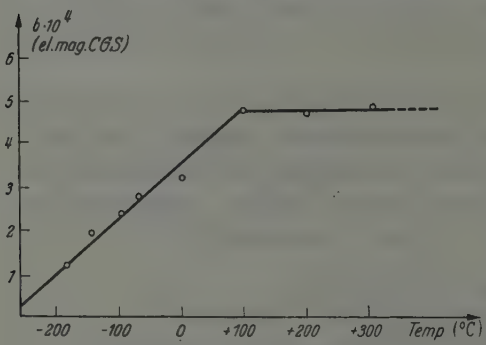


Fig. 2. Die Konstante b der Widerstandsanomalie durch die spontane Magnetisierung

1. Apparatur

Die *longitudinale* Magnetisierung wurde mit einer langen, eisenfreien Feldspule (97,0 Oe/Amp), die *transversale* Magnetisierung mit einem WEISSschen Elektromagneten (Planpolschuhe, 10 cm ⌀ in 2 cm Abstand, max. Feld 13 000 Oe) hergestellt. Die *longitudinale* Magnetisierung wurde in bekannter Weise mit zwei Induktionsspulen in Kompensationsschaltung ballistisch gemessen. Zur ballistischen Bestimmung der *transversalen* Magnetisierung diente eine Induktionsspule, deren langgestreckte Windungsfläche parallel zur Achse des zu messenden Ni-Drahtes und senkrecht zum Magnetfeld lag. Die 100 Spulenwindungen waren zwischen zwei dünne, an ein Messingröhrchen seitlich hart angelötete Messingbleche gewickelt (Fig. 3).

In dem Messingröhrchen lag zentrisch der Probendraht und konnte daraus abgezogen werden. Da sich wegen der großen Windungsfläche der Spule bei den hohen Feldstärken schon prozentual geringfügige Feldschwankungen störend bemerkbar machen, wurde eine Kompensationsspule gegengeschaltet. Da genaue Lage und Verlauf jeder einzelnen Windung in die Berechnung der Spulenkonstante außerordentlich stark eingehen, wurde diese durch Eichung mit einer Probe von bekannter Sättigungsmagnetisierung bestimmt. Die relativen Messungen sind ebenso genau, wie mit einer Longitudinalspule.

Zur Temperaturmessung war am Meßdraht ein geeichtes Kupfer-Konstantan-Thermoelement angebracht, dessen Spannung gegen 0° C mit einem Kompensationsapparat nach DIESSELHORST (Fabrikat Otto Wolff, Berlin) gemessen wurde. Die Absolutwerte der Temperatur sind auf einige Zehntel Grad sicher, die Temperaturkonstanz während einer Messung von etwa 2 Std betrug $\pm 0{,}025°$ C. Tiefe Temperaturen wurden durch Eis-Wasser, Kohlensäureschnee-Aceton und flüssige Luft hergestellt, Temperaturen über Zimmertemperatur durch Umspülen der Meßkammer mit zirkulierender, elektrisch beheizter Luft.

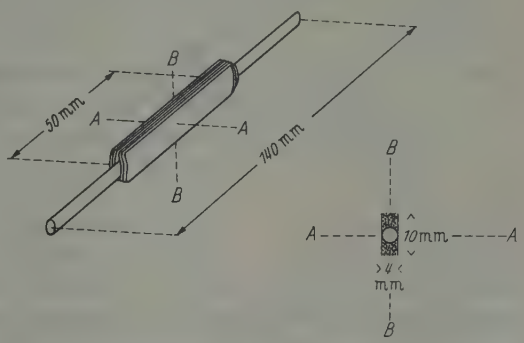


Fig. 3. Spulenanordnung für transversale Magnetisierungsmessung

Der zu untersuchende Probendraht (Reinnickel 0,51 mm ⌀, Eisen 0,23 mm ⌀, Länge jeweils 10 cm) war mit einem Normalwiderstand R_N in Serie geschaltet; der Spannungsabfall U_N am Normalwiderstand und der Spannungsabfall U zwischen den am Probendraht in etwa 25 mm Abstand angelöteten Potentialdrähten wurden mit dem DIESSELHORSTschen Kompensationsapparat gemessen. Der Widerstand R des Probendrahts ergibt sich zu $R = R_N \frac{U}{U_N}$.

Um gleichzeitig Widerstand und transversale Magnetisierung messen zu können, mußten wegen des beschränkten Raumes in der Meßspule die Stromzuführungs-, Potential- und Thermoelementdrähte dicht am Probendraht entlanggeführt werden. Das so entstandene Drahtbündel wurde über eine Länge von etwa 40 cm mit hochbrennendem Einbrennlack gebrannt, womit es bei guter Isolation eine so große mechanische Festigkeit erhielt, daß es als Probenhalterung dienen konnte. Die ganze Meßvorrichtung wurde in das Temperaturbad gebracht.

2. Widerstandsänderung durch ferromagnetische Magnetisierung

a) Meßergebnisse. Die Widerstandsabnahme von Nickel durch die *transversale* ferromagnetische Magnetisierung zeigt nur im Bereich kleiner J-Werte Hysterese; bei größeren J-Werten, bis zur Sättigung,

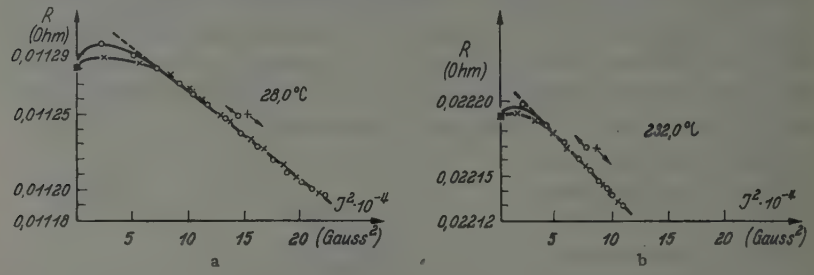


Fig. 4a u. b. Transversale Widerstandsabnahme bis zur Sättigung (Nickel)

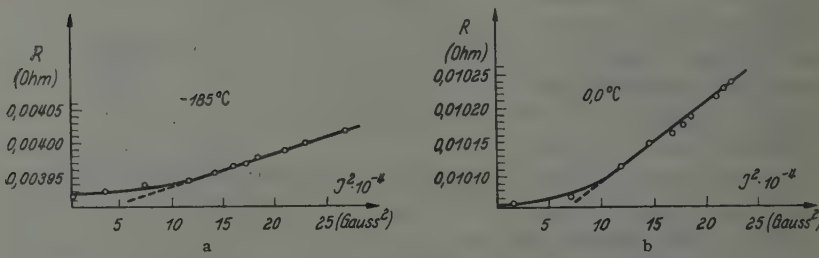


Fig. 5a u. b. Longitudinale Widerstandszunahme bis zur Sättigung (Nickel)

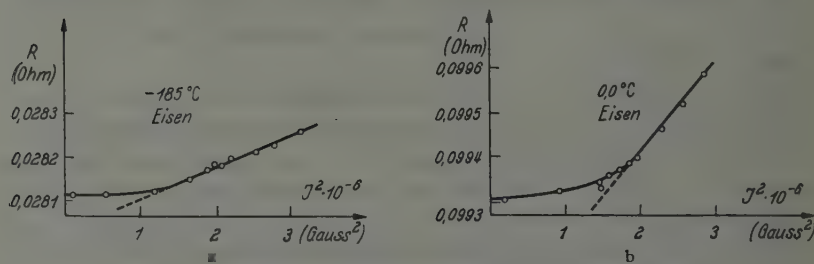


Fig. 6a u. b. Longitudinale Widerstandszunahme bis zur Sättigung (Eisen)

geht sie linear mit J^2 (zwei Meßbeispiele Fig. 4a, b). Beides entspricht bis auf das andere Vorzeichen genau dem Verhalten bei longitudinaler Magnetisierung. Die kleine anfängliche Zunahme des Widerstands beruht auf nicht vermeidbaren Fehlern der Justierung: Wegen des kleinen longitudinalen Entmagnetisierungsfaktors tritt zuerst eine schwache longitudinale Magnetisierung ein.

Die Widerstandszunahme durch *longitudinale* ferromagnetische Magnetisierung des gleichen Drahts bei tiefen Temperaturen zeigt

Fig. 5 a und b. Im Bereich größerer J-Werte ist sie ebenfalls linear mit J^2. Für die Widerstandszunahme von Eisen durch longitudinale ferromagnetische Magnetisierung bei tiefen Temperaturen gilt dasselbe wie bei Ni (Fig. 6a, b). Die relative Änderung ist — in guter Übereinstimmung mit früheren Messungen bei höheren Temperaturen — etwa $^1/_5$ von der des Nickels.

b) Diskussion. Die Ergebnisse dieser Meßreihen zeigen den nach der früher gegebenen Theorie zu erwartenden Zusammenhang:

$$R - R_{\infty\perp} = a \cdot R_0 \cdot J_\infty^2 \, \overline{\cos^2 \vartheta} \,. \qquad (2)$$

ϑ ist der Winkel zwischen der Richtung des elektrischen Stromes (stets in Richtung des Drahtes) und der Richtung der spontanen Magnetisierung J_∞ eines WEISSschen Bezirks (Fig. 7); R_0 ist der um den MATTHIESSENschen Restwiderstand verminderte Drahtwiderstand bei 0° C im feldfreien Raum, R der Widerstand in einem Feld (bzw. bei einer Magnetisierung), $R_{\infty\perp}$ der Widerstand bei transversal gesättigter Magnetisierung (alle Magnetisierungsvektoren stehen senkrecht zur Drahtachse).

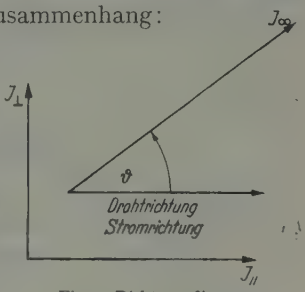


Fig. 7. Richtungsdiagramm

Wie E. ENGLERT zeigte[13], gilt für den Bereich höherer J-Werte (weil dann $\overline{\cos^2\vartheta} = \overline{\cos\vartheta}^2$) die Beziehung zwischen dem Widerstand bei longitudinaler Magnetisierung $R_\parallel$ und der jeweiligen longitudinalen Magnetisierung $J_\parallel$:

$$R_\parallel - R_{\infty\perp} = a_\parallel \cdot R_0 \cdot J_\parallel^2 \,. \qquad (2a)$$

Analog gilt für einen isotropen Draht die Beziehung zwischen dem Widerstand bei transversaler Magnetisierung $R_\perp$ und der jeweiligen transversalen Magnetisierung $J_\perp$:

$$R_\perp - R_{\infty\perp} = \tfrac{1}{2} a_\perp \cdot R_0 \cdot (J_\infty^2 - J_\perp^2) \,. \qquad (2b)$$

Wird aus der linearen Steigung der longitudinalen R-Kurve $a = \frac{1}{R_0}\left(\frac{\partial R_\parallel}{\partial J_\parallel^2}\right)_T$ und aus dem linearen Abfall der transversalen R-Kurve $a_\perp = -\frac{2}{R_0}\left(\frac{\partial R_\perp}{\partial J_\perp^2}\right)_T$ bei den verschiedenen Temperaturen entnommen, so ergibt sich experimentell $a_\parallel = a_\perp = a$.

In Fig. 8 sind diese Werte in Abhängigkeit von der Temperatur gegeben.

Die Ähnlichkeit dieses Temperaturverlaufs der Größe a mit dem der Konstanten b aus Gl. (1) (s. Fig. 2) zwingt zu dem Schluß, daß die Konstante a durch b, mithin in Gl. (2) der Ausdruck $a \cdot R_0 \cdot J_\infty^2$ durch $b \cdot R_0 \cdot \sigma^2$, also [nach Gl. (1)] durch die ferromagnetische Widerstandsanomalie δR zu ersetzen ist.

[13] ENGLERT, E.: Ann. Phys. **14** (1932), speziell S. 605.

Die Gln. (2), (2a), (2b) schreiben sich dann:

$$R - R_{\infty\perp} = A \cdot \delta R \cdot \overline{\cos^2 \vartheta}, \tag{3}$$

$$R_{\parallel} - R_{\infty\perp} = A \cdot \delta R \cdot \left(\frac{J_{\parallel}}{J_{\infty}}\right)^2, \tag{3a}$$

$$R_{\perp} - R_{\infty\perp} = \frac{1}{2} A \cdot \delta R \cdot \left\{1 - \left(\frac{J_{\perp}}{J_{\infty}}\right)^2\right\}. \tag{3b}$$

Die neu eingeführte Konstante A darf nicht mehr temperaturabhängig sein. In der letzten Spalte von Tabelle 1 sind die Werte $A = \frac{a \cdot J_{\infty}^2}{\delta R/R_0}$ aus den Meßergebnissen berechnet. Ihre Temperaturkonstanz darf als sehr befriedigend angesehen werden. Im Mittel ergibt sich $A = 3{,}94 \cdot 10^{-2}$.

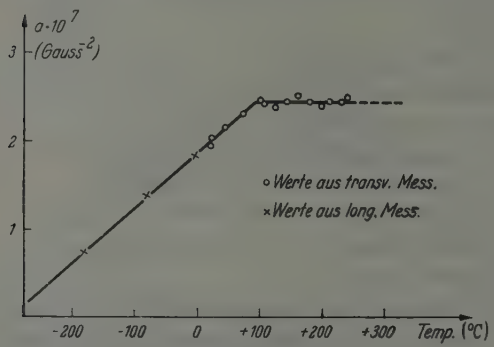


Fig. 8. Die Konstante a aus transversaler und longitudinaler Magnetisierung

Die *Widerstandsänderung des Nickels durch ferromagnetische Magnetisierung ist somit im ganzen Temperaturbereich* von $-185°$ C bis $+232°$ C direkt

Tabelle 1

Temperatur (°C)	$a \cdot 10^7$ (Gauß$^{-2}$)	$J_{\infty}^2 \cdot 10^{-5}$ (Gauß^2)	$a \cdot J_{\infty} \cdot 10^2$	$\frac{\delta R}{R_0}$ [14])	$\frac{a \cdot J_{\infty}^2}{\delta R/R_0} \cdot 10^2$
−185	0,75	2,67	2,00	0,48	4,2
− 78	1,42	2,55	3,62	0,97	3,7
0	1,86	2,48	4,61	1,15	4,0
28	1,91	2,32	4,43	1,20	3,7
32	1,99	2,31	4,60	1,20	3,8
54	2,17	2,25	4,87	1,22	4,0
73	2,26	2,18	4,94	1,24	4,0
103	2,47	2,08	5,13	1,24	4,1
103	2,43	2,08	5,05	1,24	4,1
103	2,48	2,08	5,15	1,24	4,2
103	2,48	2,08	5,15	1,24	4,2
123	2,38	2,00	4,76	1,21	3,9
139	2,48	1,94	4,82	1,19	4,0
160	2,50	1,84	4,60	1,15	4,0
185	2,48	1,71	4,24	1,10	3,9
202	2,38	1,64	3,90	1,04	3,8
212	2,46	1,58	3,73	1,01	3,7
220	2,43	1,52	3,54	0,98	3,6
232	2,50	1,44	3,60	0,93	3,9
					Im Mittel $A = 3{,}94 \cdot 10^{-2}$

[14] Die Werte $\delta R/R_0$ wurden den Messungen von W. GERLACH, H. BITTEL u. S. VELAYOS entnommen, s. Fußnote 12.

proportional δR, der ferromagnetischen Widerstandsanomalie durch die spontane Magnetisierung bei der jeweiligen Temperatur.

3. Widerstandsänderung durch wahre Magnetisierung

a) Meßergebnisse. Drei Meßbeispiele der Widerstandsänderung durch transversale wahre Magnetisierung in Abhängigkeit vom Magnetfeld zeigt Fig. 9a—c. Oberhalb der technischen Sättigung geht die Widerstandsabnahme linear mit dem Magnetfeld H. Der Effekt nimmt mit sinkender Temperatur ab und ist bei $-185°$ C bereits an der Meßgrenze.

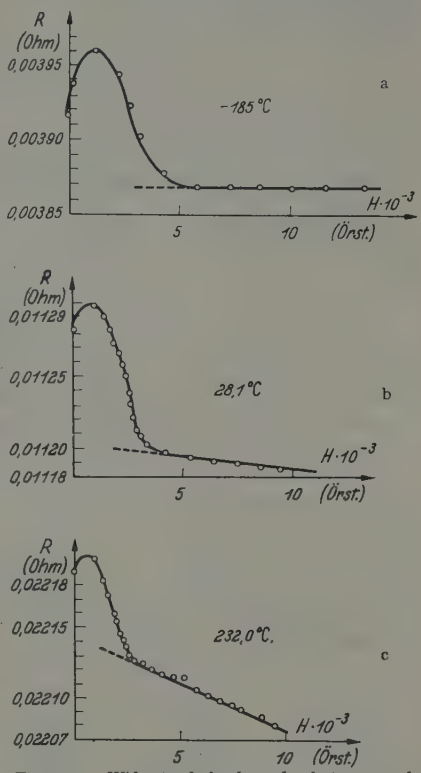


Fig. 9a—c. Widerstandsabnahme durch transversale wahre Magnetisierung (Nickel)

b) Diskussion. W. Gerlach versuchte[15], Verlauf und Größe der Widerstandsänderung durch wahre Magnetisierung aus der Beziehung (1) $\frac{\delta R}{R_0} = \frac{R_P - R}{R_0} = b \cdot \sigma^2$ abzuleiten, die den Einfluß der spontanen Magnetisierung auf den elektrischen Widerstand beschreibt. Er stellte aber fest, daß die durch Differentiation dieser Beziehung nach dem Magnetfeld sich ergebenden Werte nicht mit dem Experiment übereinstimmen. Diese Abweichung vom Experiment legt den Schluß nahe, daß die Gleichung $\frac{R_P - R}{R_0} = b \cdot \sigma^2$ zwar zahlenmäßig die Wirkung von σ auf den Widerstand beschreibt, den inneren Zusammenhang aber nicht vollständig trifft. Im folgenden soll gezeigt werden, wie eine einfache Annahme die bisher bestehenden Schwierigkeiten beseitigt. Die Annahme besteht darin, daß nicht die Differenz der Widerstände $R_P - R$, sondern die Differenz der Leitfähigkeiten $\frac{1}{R} - \frac{1}{R_P}$ maßgeblich von σ beeinflußt wird. Der neue Ansatz soll also lauten:

$$\frac{R_0}{R} - \frac{R_0}{R_P} = f_{(T)}\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^2. \tag{4}$$

[15] Gerlach, W.: Leipz. Vortr. **1933**, speziell S. 21/22.

Zunächst sind die Widerstandswerte durch Berücksichtigung des MATTHIESSENschen Restwiderstands zu reduzieren[16].

Die Größen σ_0 (absolute Sättigungsmagnetisierung) und R_0 (Widerstand bei 0° C) sind zur Normierung eingeführt. $f_{(T)}$ sei nur von der Temperatur T, also nicht explizit von den magnetischen Eigenschaften abhängig. Durch Differentiation nach dem Magnetfeld bei konstanter Temperatur folgt dann:

$$-\frac{R_0}{R^2}\left(\frac{\partial R}{\partial H}\right)_T = 2 \cdot f_{(T)} \frac{\sigma}{\sigma_0^2}\left(\frac{\partial \sigma}{\partial H}\right)_T. \tag{4a}$$

Nach P. WEISS und R. FORRER[17] ist $\Delta\sigma \sim H$. Damit folgt aus Gl. (4a) wegen der prozentualen Kleinheit der Änderung von σ und R, in Übereinstimmung mit dem Experiment: $\Delta R \sim \Delta\sigma \sim H$.

Eliminieren von $f_{(T)}$ aus den Gln. (4) und (4a) ergibt:

$$\frac{-\frac{1}{R}\left(\frac{\partial R}{\partial H}\right)_T}{\frac{R_P - R}{R_P} \cdot \frac{1}{\sigma}\left(\frac{\partial \sigma}{\partial H}\right)_T} = 2. \tag{4b}$$

Dieser Quotient ist, aus experimentellen Daten berechnet, in der letzten Spalte von Tabelle 2 aufgeführt. Die Übereinstimmung mit der Zahl 2

Tabelle 2

Temperatur (°C)	$-\frac{1}{R}\left(\frac{\partial R}{\partial H}\right)_T \cdot 10^7$ (Oe^{-1})	$\frac{1}{\sigma}\left(\frac{\partial \sigma}{\partial H}\right)_T \cdot 10^7$ (Oe^{-1})	$\frac{R_P - R}{R_P}$	$\frac{-\frac{1}{R}\left(\frac{\partial R}{\partial H}\right)_T}{\frac{R_P - R}{R_P} \cdot \frac{1}{\sigma}\left(\frac{\partial \sigma}{\partial H}\right)_T}$
−185	0−4	0,8	0,820	0−6
− 78	2−3	$1{,}9_5$	0,655	1,6−2,4
+ 28	2,86	2,68	0,510	2,09
32	2,60	2,70	0,503	1,91
53	2,80	2,97	0,477	1,98
74	2,85	3,20	0,457	1,95
103	3,00	3,50	0,423	2,03
103	2,70	3,50	0,423	1,83
103	2,90	3,50	0,423	1,96
123	3,10	3,78	0,391	2,10
139	3,10	4,03	0,374	2,06
160	3,15	4,48	0,344	2,04
185	3,42	5,20	0,311	2,12
202	3,48	5,85	0,286	2,08
212	3,24	6,20	0,279	1,88
220	3,36	6,70	0,259	1,93
232	3,73	7,55	0,242	2,04
				Im Mittel 2,00

[16] Beweis bei W. GERLACH, H. BITTEL u. S. VELAYOS, s. Fußnote 12.

[17] WEISS, P., u. R. FORRER: Ann. de Phys. (X) 5, 153 (1926).

darf als sehr befriedigend bezeichnet werden. Die Werte bei -185 und $-78°$ C sind wegen der bei diesen Temperaturen bestehenden Kleinheit aller beteiligten Meßwerte mit sehr großen relativen Fehlern behaftet.

Zur Berechnung der in der zweiten Spalte der Tabelle aufgeführten Werte $-\frac{1}{R}\left(\frac{\partial R}{\partial H}\right)_T$ wurde den Meßkurven R gegen H (Fig. 9) oberhalb der technischen Sättigung (nur wahre Magnetisierung) das Steigungsmaß $\left(\frac{\partial R}{\partial H}\right)_T$ entnommen und durch den um den MATTHIESSENschen Restwiderstand der Probe verminderten Widerstand R bei der betreffenden Temperatur dividiert.

Die in der dritten Spalte von Tabelle 2 aufgeführten Werte von $\frac{1}{\sigma}\left(\frac{\partial \sigma}{\partial H}\right)_T$ und die Werte $\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^2$ in der fünften Spalte von Tabelle 3 wurden der Literatur[18,19] entnommen. Ebenso entstammen die Werte $\frac{R_P - R}{R_P}$ in der vorletzten Spalte von Tabelle 2 und die Werte $\frac{R_0}{R}$ und $\frac{R_0}{R_P}$ in der zweiten und dritten Spalte von Tabelle 3 der Literatur[20].

Die Tabelle 3 zeigt, daß für die Funktion $f_{(T)}$ eine gute Näherung gegeben ist durch (Θ = CURIE-Temperatur):

$$\frac{\frac{R_0}{R} - \frac{R_0}{R_P}}{\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^2} = f_{(T)} = \frac{0{,}15}{e^{T^2/\Theta^2} - 1}.$$

Tabelle 3

Temperatur (°C)	$\frac{R_0}{R}$	$\frac{R_0}{R_P}$	$\frac{R_0}{R} - \frac{R_0}{R_P}$	$\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^2$	$e^{T^2/\Theta^2} - 1$	$\frac{\frac{R_0}{R} - \frac{R_0}{R_P}}{\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^2} \Big/ \frac{0{,}15}{e^{T^2/\Theta^2} - 1}$
330	0,236	0,222	0,014	0,162	1,61	0,93
300	0,266	0,232	0,034	0,310	1,49	1,09
275	0,292	0,241	0,051	0,408	1,21	1,01
250	0,320	0,252	0,078	0,480	1,06	1,00
225	0,352	0,263	0,089	0,542	0,930	1,02
200	0,382	0,275	0,114	0,603	0,810	1,03
150	0,476	0,304	0,172	0,694	0,608	1,01
100	0,596	0,343	0,253	0,770	0,444	0,97
50	0,764	0,396	0,368	0,830	0,317	0,94
0	1,000	0,468	0,532	0,878	0,218	0,87
−100	2,38	0,770	1,61	0,950	0,083	0,94
−200	14,2	2,22	12,1	0,991	0,014	1,13

[18] WEISS, P., u. R. FORRER: Ann. de Phys. (X) **5** (1926), speziell S. 177ff.
[19] GERLACH, W.: Z. Metallkde. **38**, 275 (1947).
[20] GERLACH, W., H. BITTEL u. S. VELAYOS: Ber. bayr. Akad. Wiss., Math.-naturwiss. Abt. **1936**, speziell S. 95—97.

Zusammenfassung

1. a) Die Messungen der Widerstandsänderung durch ferromagnetische Magnetisierung bis zur Sättigung wurden auf den Transversalfall ausgedehnt und nach tiefen Temperaturen erweitert.

b) Es wurde festgestellt, daß die Widerstandsänderung durch ferromagnetische Magnetisierung nach tiefen Temperaturen abnimmt und daß sie bei Temperaturen von $-185°$ C bis $+232°$ C direkt proportional der ferromagnetischen Widerstandsanomalie ist, gemäß der Beziehung:

$$R - R_{\infty\perp} = A \cdot \delta R \cdot \overline{\cos^2 \vartheta}.$$

2. a) Die Widerstandsänderung durch wahre Magnetisierung, jenseits der technischen Sättigung, wurde im Temperaturbereich von $-185°$ C bis $+232°$ C gemessen.

b) Die Beziehung

$$\frac{R_0}{R} - \frac{R_0}{R_P} = \frac{0{,}15}{e^{T^2/\Theta^2} - 1} \cdot \left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^2$$

liefert die spontane Widerstandsanomalie und die Widerstandsänderung durch wahre Magnetisierung bei Nickel.

3. Die unterhalb der Curietemperatur eintretende spontane Magnetisierung bringt eine den Widerstand stark herabsetzende Ordnung der Elektronen. Je mehr diese bei abnehmender Temperatur von selbst eintritt, desto geringer wird der Einfluß der spontanen Magnetisierung und gleichzeitig im gleichen Verhältnis jede Widerstandsänderung durch äußere Magnetisierung.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. WALTHER GERLACH, danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für apparative Hilfe.

Zeitschrift für Physik, Bd. 146, S. 75—86 (1956)

Aus dem Institut für Theoretische Physik der Technischen Hochschule München

Adiabatische Näherung und Wechselwirkungsglieder in der Theorie nichtpolarer Festkörper*

Von

ALBERT HAUG

(Eingegangen am 23. Juni 1956)

Benützt man die bei der adiabatischen Näherung vernachlässigten Terme als Wechselwirkungsglieder, so führt eine Umformung sowohl zu einer sinnvollen physikalischen Interpretation wie auch unter gewissen Voraussetzungen zu den bekannten, ursprünglich in der Theorie der metallischen Leitfähigkeit eingeführten Formen. Andererseits ergibt sich damit eine geschlossene Ableitung der üblichen Aufspaltung des Verhaltens eines Festkörpers in Elektronenbewegung, Gitterschwingungen und Wechselwirkungsglied aus einer einzigen Ausgangsgleichung und ein aufschlußreicher Einblick in alle dabei gemachten Vernachlässigungen.

Einleitung

Die theoretische Behandlung von Festkörperproblemen geht vielfach von einer Aufteilung des Gesamtsystems in Elektronenbewegung, Gitterschwingungen und ein beide koppelndes Wechselwirkungsglied aus, das gewöhnlich als kleine Störung betrachtet wird. Das klassische Beispiel dafür ist die BLOCHsche Theorie der elektrischen und thermischen Leitfähigkeit [*3*], [*14*]. Die Aufteilung in Elektronenbewegung und Gitterschwingungen läßt sich bekanntlich aus der adiabatischen Näherung [*4*], [*12*] rechtfertigen und damit aus einer allgemeinen Grundgleichung des Gesamtproblems herleiten. Dagegen werden als Wechselwirkungsglieder meistens zusätzliche Terme ohne Zusammenhang mit der Ausgangsgleichung eingeführt. Verwendet man jedoch dafür die bei der adiabatischen Näherung vernachlässigten Glieder, so führt eine geeignete Umformung sowohl zu einer sinnvollen physikalischen Interpretation wie auch — unter gewissen Voraussetzungen — zu den bekannten, ursprünglich in der Theorie der metallischen Leitfähigkeit eingeführten Formen [*11*], die als Standardtypen für nichtpolare Festkörper gelten. Andererseits folgt damit auch das Wechselwirkungsglied mittels der adiabatischen Näherung aus der Grundgleichung des Gesamtproblems, so daß man eine geschlossene Ableitung aller drei Elemente einer derartigen Behandlung des Festkörpers — Elektronenbewegung, Gitterschwingungen

* Auszugsweise vorgetragen bei der Tagung der Physikalischen Gesellschaft in Bayern am 3. 6. 1956 in Augsburg.

und Wechselwirkungsglied — erhält. Diese ermöglicht einen klaren Einblick in die damit verbundenen Vernachlässigungen. Dazu erweist es sich als zweckmäßig, noch einmal kurz auf die adiabatische Näherung einzugehen, obwohl diese in ähnlicher Weise schon in anderem Zusammenhange [*6*] dargestellt wurde.

Die adiabatische Näherung

Letzten Endes stellt ein Festkörper ein System von n Elektronen und N Atomkernen dar, die miteinander in Wechselwirkung stehen. Die SCHRÖDINGER-Gleichung eines solchen Systems lautet:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\sum_{i=1}^{3n}\frac{\partial^2}{\partial x_i^2}-\sum_{k=1}^{3N}\frac{\hbar^2}{2M_k}\frac{\partial^2}{\partial x_k^2}+V(x,X)\right]\Psi=i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}. \tag{1}$$

Dabei bedeuten x bzw. X die Gesamtheit der Lagekoordinaten der Elektronen (x_i) bzw. der Kerne (X_k), m bzw. M_k deren Massen und $V(x, X)$ die gesamte Wechselwirkungsenergie. Im Sinne der adiabatischen Näherung [*12*] läßt sich nun (1) mittels des Ansatzes

$$\Psi_{rm}=\varphi_r(x,X)\,\chi_{rm}(X)\,e^{-\frac{i}{\hbar}E_{rm}t}$$

in eine Gleichung für die Bewegung der Elektronen bei festen Kernlagen

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\sum_{i=1}^{3n}\frac{\partial^2}{\partial x_i^2}+V(x,X)\right]\varphi_r=W_r(X)\,\varphi_r(x,X) \tag{2}$$

und in eine Gleichung für die Bewegung der Kerne

$$\left[-\sum_{k=1}^{3N}\frac{\hbar^2}{2M_k}\frac{\partial^2}{\partial X_k^2}+W_r(X)\right]\chi_{rm}=E_{rm}\,\chi_{rm}(X) \tag{3}$$

aufspalten, in der die Eigenwerte W_r der Elektronengleichung (2) als potentielle Energie auftreten. Von diesen noch sehr allgemeinen Gleichungen gelangt man zu den üblichen Formulierungen (Bändermodell, Gitterschwingungen), wenn man zunächst die potentielle Energie in zwei Anteile

$$V(x,X)=V_E(x,X)+V_K(X)$$

zerlegt, wobei V_E die Wechselwirkung der Elektronen untereinander und mit den Kernen und V_K die Wechselwirkung der Kerne allein darstellt. Dann ergibt sich aus (2) als „reine" Elektronengleichung

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\sum_{i=1}^{3n}\frac{\partial^2}{\partial x_i^2}+V_E(x,X)\right]\varphi_r=w_r(X)\,\varphi_r(x,X) \tag{4}$$

mit den „echten", vom Kernpotential V_K freien Eigenwerten

$$w_r(X) = W_r(X) - V_K(X). \tag{5}$$

Geht man in dieser Elektronengleichung einerseits zu einem Einelektronenproblem ($n = 1$) über und ersetzt man andererseits die momentanen Lagen der Kerne bzw. Atome* durch ihre Gleichgewichtslagen, so daß sich entsprechend der Kristallsymmetrie ein periodisches Potential V_E ergibt, so erhält man das bekannte Bändermodell, das seit Bloch [3], [14] die *eine* wesentliche Grundlage für die Behandlung zahlreicher Festkörperprobleme bildet. Dagegen führt (3) bei Einführung von Oszillatorpotentialen für die verschiedenen W_r zu einer Darstellung der Bewegung der Gitterbausteine in Form einer für jeden Elektronenzustand veränderten Schwingungsgleichung. Die übliche einheitliche Schwingungsgleichung (für alle Elektronenzustände) erhält man erst, wenn man annimmt, daß sich $w_r(X)$ und damit nach (5) auch $W_r(X)$ in einen nur von den Gitterkoordinaten X und einen nur vom Elektronenzustand r abhängigen Anteil aufspalten läßt**:

$$\left.\begin{aligned} w_r(X) &= w_r' + w''(X) \\ W_r(X) &= w_r' + w''(X) + V_K(X) = w_r' + W''(X). \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

Dann ergibt sich aus (3) mit

$$E_m = E_{rm} - w_r' \tag{7}$$

$$\left[-\sum_{k=1}^{3N} \frac{\hbar^2}{2M_k} \frac{\partial^2}{\partial X_k^2} + W''(X)\right] \chi_m = E_m \chi_m(X). \tag{8}$$

Der neue Eigenwert E_m wird dabei genau so wie die Eigenfunktionen χ_m vom Elektronenzustand r unabhängig, da der Operator auf der linken Seite diesen auch nicht mehr enthält. Transformiert man schließlich noch auf Normalkoordinaten, so stellt (8) die bekannte wellenmechanische Formulierung der Gitterschwingungen und damit das zweite Grundelement der Festkörperphysik dar.

---

* Beim Einelektronenproblem ist es natürlich nicht mehr sinnvoll, von (nackten) Kernen zu sprechen; vielmehr hat man sich diese mit den übrigen Elektronen zu Atomen bzw. Ionen verbunden zu denken. Daher soll nunmehr die allgemeinere Bezeichnung „Gitterbausteine" (statt Kerne, Atome, Ionen) benützt werden, obwohl zunächst die Einelektronennäherung nicht weiter verwendet wird.

** Diese Begründung für den Übergang zu einer einheitlichen Schwingungsgleichung verdient gegenüber einer früheren [6] bei weitem den Vorzug, da dabei die Elektronenenergie nach wie vor wesentlich das Gitterpotential bestimmt, wie es die adiabatische Näherung erfordert.

Das Wechselwirkungsglied

Bei der Aufspaltung von Gl. (1) in (2) bzw. (4) und (3) werden die Glieder

$$-\sum_{k=1}^{3N} \frac{\hbar^2}{2M_k}\left(2\frac{\partial \varphi_r}{\partial X_k}\cdot\frac{\partial \chi_{rm}}{\partial X_k} + \chi_{rm}\frac{\partial^2 \varphi_r}{\partial X_k^2}\right) \tag{9}$$

vernachlässigt, in denen die Abhängigkeit der Elektroneneigenfunktionen von der *Bewegung* der Gitterbausteine explizit auftritt. In ihnen kommt also die Kopplung zwischen Elektronen und Gitter zum Ausdruck, wodurch Übergänge zwischen verschiedenen Zuständen des Systems Elektronen—Gitter $\psi_{rm} = \varphi_r \chi_{rm}$ und $\psi_{sn} = \varphi_s \chi_{sn}$ ermöglicht werden. Betrachtet man diese Wechselwirkung als kleine Störung, so läßt sich die Wahrscheinlichkeit eines solchen Übergangs in üblicher Weise berechnen:

$$|a_{sn}(t)|^2 = \frac{1}{\hbar^2}|H_{sn,rm}|^2 \left(\frac{\sin\frac{\Omega}{2}t}{\frac{\Omega}{2}}\right)^2 \tag{10}$$

mit

$$\hbar\Omega = E_{sn} - E_{rm} \tag{11}$$

und

$$H_{sn,rm} = -\frac{\hbar^2}{2}\int \varphi_s^* \chi_{sn}^* \sum_{k=1}^{3N} M_k^{-1}\left(2\frac{\partial \varphi_r}{\partial X_k}\frac{\partial \chi_{rm}}{\partial X_k} + \chi_{rm}\frac{\partial^2 \varphi_r}{\partial X_k^2}\right) dx\, dX, \tag{12}$$

wobei

$$dx = \prod_{i=1}^{3n} dx_i, \qquad dX = \prod_{k=1}^{3N} dX_k.$$

Die dabei verwendete DIRACsche Störungstheorie erfordert, daß die Eigenfunktionen orthogonal sind. Obwohl dies für die Gittereigenfunktionen χ nicht der Fall zu sein braucht, da sie zu verschiedenen Elektronenzuständen und damit nach (3) zu verschiedenen SCHRÖDINGER-Gleichungen gehören, gilt es trotzdem stets für die Gesamteigenfunktionen ψ:

$$\left.\begin{aligned}\int \psi_{sn}^* \psi_{rm}\, dx\, dX &= \int \chi_{sn}^* \left(\int \varphi_s^* \varphi_r\, dx\right) \chi_{rm}\, dX \\ &= \delta_{sr}\int \chi_{sn}^* \chi_{rm}\, dX = \delta_{sr}\,\delta_{nm}.\end{aligned}\right\} \tag{13}$$

Denn hier wie im folgenden lassen sich Integrale über Elektroneneigenfunktionen gesondert auswerten, da die Gittereigenfunktionen von den Elektronenkoordinaten unabhängig sind.

Zur Umformung des Matrixelements (12) schreiben wir zunächst die SCHRÖDINGER-Gleichung (4) für φ_r noch einmal an und die dazu kon-

jugiert komplexe Gleichung für φ_s:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\sum_i \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + V_E(x, X)\right] \varphi_r = w_r(X)\, \varphi_r(x, X)$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\sum_i \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + V_E(x, X)\right] \varphi_s^* = w_s(X)\, \varphi_s^*(x, X).$$

Die erste Gleichung werde zunächst partiell nach X_k differenziert und dann mit φ_s^* multipliziert, die zweite unmittelbar mit $\partial\varphi_r/\partial X_k$ multipliziert. Subtrahiert man die so gewonnenen Gleichungen und integriert sie über den ganzen Raum, so erhält man:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\int\left(\varphi_s^* \sum_i \frac{\partial^2}{\partial x_i^2}\frac{\partial\varphi_r}{\partial X_k} - \frac{\partial\varphi_r}{\partial X_k}\sum_i \frac{\partial^2}{\partial x_i^2}\varphi_s^*\right) d\,x + \int \varphi_s^* \frac{\partial V_E}{\partial X_k}\varphi_r\, d\,x$$
$$= \frac{\partial w_r}{\partial X_k}\int \varphi_s^*\, \varphi_r\, d\,x + (w_r - w_s)\int \varphi_s^* \frac{\partial\varphi_r}{\partial X_k}\, d\,x.$$

Mit Hilfe des GREENschen Satzes läßt sich das erste Integral auf der linken Seite in ein Oberflächenintegral verwandeln, das wegen des Verhaltens der Eigenfunktionen im Unendlichen verschwindet. Andererseits verschwindet auch das erste Integral auf der rechten Seite, und zwar wegen der Orthogonalität der Eigenfunktionen φ, da für die durch die Wechselwirkung erzeugten Übergänge nur der Fall $s \neq r$ interessiert. Somit ergibt sich für das Elektronenintegral im ersten Gliede von (12):

$$J_E = \int \varphi_s^* \frac{\partial\varphi_r}{\partial X_k}\, d\,x = \frac{1}{w_r - w_s}\int \varphi_s^* \frac{\partial V_E}{\partial X_k}\varphi_r\, d\,x. \tag{14}$$

Für das Folgende ist nun die in der Molekül- und Festkörperphysik vielfach benützte Vereinfachung notwendig, daß man die Integrale über die Elektronen- und Gittereigenfunktionen in (12) trotz der Abhängigkeit der Elektroneneigenfunktionen von den Gitterkoordinaten getrennt behandeln darf, da ja die Elektronenintegrale im allgemeinen gegenüber den Gittereigenfunktionen nur langsam mit X veränderlich sein werden (CONDON-Näherung). Geht man außerdem gemäß (6) zu der vereinfachten Gittergleichung (8) über, so verschwindet das zweite Glied in (12); denn das in ihm auftretende Gitterintegral

$$\int \chi_n^*\, \chi_m\, d\,X$$

wird dann wegen der Orthogonalität der Eigenfunktionen χ von (8) in dem allein interessierenden Falle $n \neq m$ zu Null. Selbst in der ursprünglichen Form von (12) würde dieses Glied wegfallen, wenn man eine lineare Abhängigkeit der Elektroneneigenfunktionen von X annimmt, wie sie sich stets als erste Näherung einer Entwicklung von φ nach X ergibt.

Unter Benützung von (14) vereinfacht sich damit (12) zu:

$$H_{sn,rm} = -\sum_{k=1}^{3N} (J_E)_{X_k=A_k} \cdot \frac{\hbar^2}{M_k} \int \chi_n^* \frac{\partial \chi_m}{\partial X_k} dX. \tag{15}$$

Dabei ist natürlich konsequenterweise auch hier die Gittergleichung (8) zugrunde zu legen, so daß nur mehr ein Index bei den Gittereigenfunktionen nötig ist. Außerdem sind wegen der CONDON-Näherung im Elektronenintegral J_E statt der momentanen Lagen X_k geeignete Mittelwerte A_k einzusetzen. Obwohl sich diese nicht ohne weiteres angeben lassen, ist es wohl physikalisch einleuchtend, hier an die Gleichgewichtslagen der Gitterbausteine zu denken. Mit allem Vorbehalt sollen daher die A_k im folgenden als „Gleichgewichtslagen" bezeichnet werden.

Für das Gitterintegral in (15) folgt unter Verwendung der Matrixelemente für die Impuls- bzw. Ortskoordinaten:

$$\left.\begin{aligned} J_G &= -\int \frac{\hbar^2}{M_k} \chi_n^* \frac{\partial \chi_m}{\partial X_k} dX = \frac{\hbar}{i} \frac{1}{M_k} (P_k)_{nm} \\ &= (E_n - E_m)(X_k)_{nm} = (E_n - E_m) \int \chi_n^* X_k \chi_m dX. \end{aligned}\right\} \tag{16}$$

Führt man nun statt der Koordinaten der Gitterbausteine X_k deren Auslenkungen $U_k = X_k - A_k$ aus den „Gleichgewichtslagen" A_k ein, so ist sowohl in (16) wie in (14) einfach X durch U zu ersetzen. Da außerdem nach (6)

$$w_r - w_s = w_r' - w_s', \tag{17}$$

ergibt sich endgültig aus (12) bzw. (15):

$$H_{sn,rm} = \frac{E_n - E_m}{w_r' - w_s'} \sum_{k=1}^{3N} \int \left(\varphi_s^* \frac{\partial V_E}{\partial U_k} \varphi_r\right)_{U_k=0} dx \int \chi_n^* U_k \chi_m dU. \tag{18}$$

Dieser Ausdruck hat genau die Struktur eines Matrixelements für den Übergang von einem Zustand ψ_{rm} in einen Zustand ψ_{sn} unter der Einwirkung einer Störung

$$S = \sum_{k=1}^{3N} U_k \left(\frac{\partial V_E}{\partial U_k}\right)_{U_k=0}. \tag{19}$$

Der restliche Faktor $\frac{E_n - E_m}{w_r' - w_s'}$ braucht nämlich nicht berücksichtigt zu werden, da er bei der Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeit gleich 1 würde. Dies folgt sofort daraus, daß dabei nur Übergänge von Bedeutung sind, für die der Energiesatz erfüllt, d.h.

$$\hbar\Omega = E_n - E_m + w_s' - w_r' = 0$$

ist [vgl. (10), (11) und (7)].

Das nunmehr aus der adiabatischen Näherung gewonnene Wechselwirkungsglied (19) stellt offenbar nichts anderes dar als das erste Glied einer Entwicklung des Elektronenpotentials V_E nach den Auslenkungen der Gitterbausteine. Damit hat der in dieser Näherung ursprünglich unberücksichtigte Term (9) eine sinnvolle physikalische Interpretation gefunden. Daß hier nur das erste Entwicklungsglied auftritt, liegt natürlich an den bei der Ableitung gemachten Vernachlässigungen.

Die nahe Verwandtschaft des Störungsgliedes (19) mit den in der Theorie nichtpolarer Festkörper üblichen Wechselwirkungsgliedern [*11*] wird sofort evident, wenn man (19) in vektorieller Form schreibt:

$$S = \sum_{\varkappa=1}^{N} \mathfrak{U}_\varkappa \, (\mathrm{grad}_\varkappa V_E)_{\mathfrak{U}_\varkappa = 0} \tag{20}$$

($\mathfrak{U}_\varkappa$, $\mathfrak{R}_\varkappa$, $\mathfrak{A}_\varkappa$ = Vektoren zu U_k, X_k, A_k; $\mathrm{grad}_\varkappa$ = Gradient bezüglich $\mathfrak{U}_\varkappa$ bzw. $\mathfrak{R}_\varkappa$).

Zum genaueren Vergleich ist es notwendig, wieder zur Einelektronennäherung überzugehen, da diese auch dort stets zugrunde gelegt ist. Dann läßt sich die Elektronenbewegung durch einen einzigen Ortsvektor $\mathfrak{r}$ beschreiben. Ebenso ist man beim Potential V_E auf Vereinfachungen angewiesen. Approximiert man es im Sinne von Nordheim [*10*] durch eine Summe von Atompotentialen

$$V_E = \sum_{\mu=1}^{N} v(\mathfrak{r} - \mathfrak{R}_\mu), \tag{21}$$

wobei $v(\mathfrak{r} - \mathfrak{R}_\mu)$ den Beitrag des μ-ten Atoms darstellt, so folgt aus (20):

$$\left.\begin{aligned} S_N &= \sum_{\varkappa=1}^{N} \mathfrak{U}_\varkappa \left\{ \mathrm{grad}_\varkappa \left[\sum_{\mu=1}^{N} v(\mathfrak{r} - \mathfrak{R}_\mu) \right] \right\}_{\mathfrak{U}_\varkappa = 0} \\ &= \sum_{\varkappa=1}^{N} \mathfrak{U}_\varkappa \left\{ \mathrm{grad}_\varkappa \, v(\mathfrak{r} - \mathfrak{R}_\varkappa) \right\}_{\mathfrak{R}_\varkappa = \mathfrak{A}_\varkappa} = - \sum_{\varkappa=1}^{N} \mathfrak{U}_\varkappa \, \mathrm{grad}_\mathfrak{r} \, v(\mathfrak{r} - \mathfrak{A}_\varkappa). \end{aligned}\right\} \tag{22}$$

Die $\sum_\mu$ verschwindet nämlich, weil $\mathrm{grad}_\varkappa$ nur auf $\mathfrak{R}_\varkappa$ wirkt; außerdem kann man von der Differentiation nach den Koordinaten der Gitterbausteine $\mathfrak{R}_\varkappa$ zu einer nach denen des Elektrons $\mathfrak{r}$ übergehen, da die Atompotentiale nur vom Abstand $|\mathfrak{r} - \mathfrak{R}_\mu|$ abhängen. Dies hat das negative Vorzeichen zur Folge; andererseits können danach die $\mathfrak{R}_\varkappa$ sofort durch die $\mathfrak{A}_\varkappa$ ersetzt werden. In seiner letzten Form stimmt (22) mit dem Nordheimschen Wechselwirkungsgliede [*10*] überein, das sich somit aus der adiabatischen Näherung ableiten läßt. Dieses Wechselwirkungsglied beruht bekanntlich auf der Konzeption der „starren Ionen", die ihre Elektronenhülle bei einer Auslenkung unverändert mit sich führen, was natürlich schon im Ansatz (21) enthalten ist.

Dagegen betrachten BLOCH und BETHE [3], [14] die Ionen als „deformierbar" und bringen dies dadurch zum Ausdruck, daß sie statt der Auslenkungen der einzelnen Gitterionen die zwischen diesen interpolierte Verschiebung der Volumenelemente des Festkörpers einführen, die sich durch einen einzigen Verschiebungsvektor $\mathfrak{u}(\mathfrak{r})$ darstellen läßt (anstatt der N Größen $\mathfrak{U}_\varkappa$). Ganz analog wird auch das Potential nur mehr vom Ortsvektor $\mathfrak{r}$ abhängig aufgefaßt, so daß die Differentiation nach den $\mathfrak{R}_\varkappa$ durch eine nach $\mathfrak{r}$ zu ersetzen ist. Wenn man in diesem Sinne von einer diskontinuierlichen zu einer kontinuierlichen Darstellung mit der einzigen Variablen $\mathfrak{r}$ übergeht, so wird natürlich die Summe in (20) überflüssig. Somit nimmt es die einfache Form

$$S_B = \mathfrak{u}\,\mathrm{grad}_{\mathfrak{r}}\, V_E \tag{23}$$

an, die bis auf das Vorzeichen mit dem BLOCHschen Wechselwirkungsgliede übereinstimmt. Dieses Vorzeichen, das nur die Richtung der Auslenkung $\mathfrak{u}$ festlegt, ist natürlich belanglos, zumal in die Übergangswahrscheinlichkeit (10) nur das Quadrat des Störungsgliedes eingeht. Bei BLOCH wird also die Änderung des Potentials am Ort $\mathfrak{r}$ infolge der Auslenkungen aller Gitterionen durch eine entsprechende Verschiebung des Volumenelements an diesem Ort und damit des dort herrschenden Potentials ausgedrückt.

Schließlich sei noch BARDEENS Berechnung der Wechselwirkung [2] besprochen, die die wirklichen Verhältnisse bisher am besten approximiert. Dort werden zunächst die Ionen starr verschoben; die dadurch hervorgerufene Änderung des Potentials, die natürlich mit der NORDHEIMschen Form (22) übereinstimmt, bedingt eine neue Elektronenverteilung. Diese führt zu einer weiteren Änderung des Potentials, die nach der self-consistent-field-Methode berechnet wird. In gewissem Sinne werden also hier wenigstens bei der Wechselwirkung alle Elektronen berücksichtigt und die Einengung auf das Einelektronenproblem rückgängig gemacht. Wollte man diesen Gesichtspunkt in (20) einführen, so würde man eine exaktere Form von V_E als (21) benötigen, in der neben den Anteilen der Kerne zum Potential auch die der Elektronen explizit auftreten. Eine brauchbare solche Darstellung ist bisher nicht bekannt. Es ist deshalb wohl notwendig, schrittweise wie BARDEEN vorzugehen. Ohne Zweifel ist aber im Prinzip auch dieses Wechselwirkungsglied in der Form (20) enthalten.

Damit sind also die üblichen Wechselwirkungsglieder auf die in der adiabatischen Näherung vernachlässigten Terme (9) zurückgeführt. Im Gegensatz dazu wird in einer Veröffentlichung von H. STUMPF [16], die gerade bei Fertigstellung der vorliegenden Arbeit erschien, die Ansicht vertreten, daß das BLOCHsche Störungsglied aus dem nur die „statische" Elektron-Kern-Wechselwirkung enthaltenden Potentiale V_E

in (4) folge und nichts mit den „echten", bewegungsabhängigen Wechselwirkungsgliedern (9) zu tun habe. Entwickelt man nämlich V_E um die Gleichgewichtslagen, so erhält man neben einem nur von diesen abhängigen Glied nullter Ordnung ein Glied erster Ordnung, das formal mit (19) übereinzustimmen scheint. Dieses Glied läßt sich jedoch keineswegs als Störungsglied interpretieren, da es schon für die stationäre Gittergleichung (3) unbedingt nötig ist. Denn wenn auch für den stationären Elektronenzustand die Berücksichtigung der Gleichgewichtslagen in (4) genügt, so haben die Elektroneneigenwerte ja noch den wesentlichen Zweck als potentielle Energie in der Gittergleichung (3) zu fungieren, wozu ihre volle Abhängigkeit von den momentanen Kernlagen X und damit die weiteren Glieder der erwähnten Entwicklung erforderlich sind. Anderenfalls degeneriert die Gittergleichung zu einem Torso, der bestenfalls noch die elektrostatische Abstoßung der Kerne als potentielle Energie enthält, aus der sich weder Gleichgewichtslagen noch ein Oszillatorpotential rechtfertigen lassen. Vielmehr geht dabei der wesentliche Inhalt der adiabatischen Methode, daß die Elektronenenergie die potentielle Energie darstellt, unter deren Einfluß die Kerne ihre Schwingungen ausführen, verloren. Im Sinne einer sukzessiven Näherung, wie sie von Born und Oppenheimer [*4*] konsequent durchgeführt wurde, sind eben die von V_E bei der Entwicklung abgespaltenen Glieder von der für die Gittergleichung zuständigen Ordnung, während als Störungsglieder erst die vernachlässigten Terme (9) betrachtet werden können. Wenn (19) so sehr einem statischen Gliede ähnelt, so ist das nur eine Folge der Condon-Näherung und damit einer für die Auswertung nötigen Vereinfachung, die aber nichts an dem prinzipiell bewegungsabhängigen Charakter dieser Wechselwirkung ändert. — Die Entwicklung des Elektronenpotentials V_E in (4) kann also nicht zu einem Wechselwirkungsgliede führen; damit ist auch die von Stumpf daran geknüpfte Kritik der Blochschen Theorie der Leitfähigkeit nicht haltbar.

Diskussion

Der Weg von der Schrödinger-Gleichung (1) des Festkörpers zu der üblichen Darstellung seines Verhaltens durch Bändermodell, Gitterschwingungen und Wechselwirkungsglied führt also über eine ganze Reihe von Vereinfachungen, die noch einmal zusammengestellt und diskutiert werden sollen:

1. Die adiabatische Näherung und die Behandlung der Wechselwirkung als kleine Störung;

2. die Reduzierung auf ein Einelektronenproblem;

3. die Beschränkung auf *einen* Satz Gitterkoordinaten X in der Elektronengleichung (Gleichgewichtslagen; periodisches Potential);

4. die Einführung eines einheitlichen Oszillatorpotentials für das Gitter;

5. die CONDON-Näherung.

Adiabatische Näherung und Behandlung der Wechselwirkung als kleine Störung sind im wesentlichen gleichbedeutend. Die adiabatische Näherung trifft ja um so besser zu, je kleiner die Wechselwirkungsglieder (9) sind. Bedeutung und Grenzen dieses Verfahrens [*1*], [*8*], [*13*] sollen hier nicht neuerdings erörtert werden. Ebenso soll auf die Problematik der Einelektronennäherung [*1*] wie auch auf die Untersuchungen zur Behandlung des Mehrelektronenproblems [*17*], [*5*] nur hingewiesen werden.

Dagegen sind zu den weiteren Vernachlässigungen, die zu einer unter Umständen schwerwiegenden Einschränkung in der Abhängigkeit der Elektroneneigenfunktionen und Eigenwerte von den Gitterkoordinaten und damit in der Elektronen-Gitter-Wechselwirkung führen, einige Bemerkungen nötig. Dabei müssen wir auf die BORN-OPPENHEIMERsche Entwicklung [*4*] der Grundgleichung (1) nach $\sqrt[4]{m/M}$ zurückgreifen, durch die die sonst nur qualitative Formulierung der adiabatischen Methode quantitativen Charakter im Sinne einer sukzessiven Näherung erhält. Dann läßt sich die Einführung der Gleichgewichtslagen in (4) und des Oszillatorpotentials in (3) bzw. (8) ohne weiteres rechtfertigen, da sie zwangsläufig aus der ersten bzw. zweiten Näherung dieser Entwicklung folgen. Andererseits ergeben sich gerade daraus für jeden Elektronenzustand neue Gleichgewichtslagen und ein neues Oszillatorpotential. Die Beschränkung auf *einen* Satz von Gleichgewichtslagen (entsprechend dem Grundzustand) im Bändermodell und ein *einziges* Oszillatorpotential (entsprechend der Annahme (6)) stellt daher eine weitere, echte Vereinfachung dar. Daß sie in der Theorie der Leitfähigkeit unbedenklich ist, ist leicht einzusehen; denn die Änderung des Elektronenzustandes durch Energieaufnahme aus dem Felde oder durch Stöße mit den Gitterbausteinen, bei denen ja nur *ein* Schwingungsquant umgesetzt werden kann, ist dort so gering, daß ihre Rückwirkung auf das Gitter vernachlässigt werden darf [*1*]. Aus demselben Grunde ist hier auch die CONDON-Näherung gerechtfertigt und damit die Benützung der üblichen Wechselwirkungsglieder, deren Herleitung, wie wir gesehen haben, auf dieser Näherung basiert.

Dagegen betragen beim Problem der strahlungslosen und auch der strahlenden Übergänge in Festkörpern die Energieumsetzungen viele Gitterschwingungsquanten; hier erweist sich deshalb die Kopplung zwischen Gitter und Elektronenzustand als wesentlich. Damit werden die obigen Vereinfachungen unzulässig, so daß man für jeden Zustand eine eigene Elektronen- und eine eigene Gittergleichung zu lösen hat.

Mit den Gleichgewichtslagen ändert sich nämlich auch die Elektronengleichung (4), und zwar nicht nur die Parameter in ihr, sondern unter Umständen auch die Gestalt der potentiellen Energie, da es höchst zweifelhaft erscheint, ob man für angeregte Zustände noch ein völlig periodisches Potential annehmen darf. Dies kann nicht nur die Eigenfunktionen, sondern auch das Eigenwertschema (Bändermodell) wesentlich modifizieren [*6*], [*15*]. Natürlich hat die Einführung der Gleichgewichtslagen überhaupt nur für die Berechnung der stationären Elektronenzustände Sinn. Für die Verwendung der Eigenwerte w_r bzw. W_r als Gitterpotential und für die Wechselwirkung ist natürlich nach wie vor (4) für beliebige Gitterkonfigurationen X im Prinzip gelöst zu denken. In der Praxis hilft man sich einfach damit, daß man gemäß der BORN-OPPENHEIMER-Näherung für W_r ein Oszillatorpotential einführt, das aber nunmehr für jeden Elektronenzustand verschieden sein muß. Dies läßt sich für nicht zu starke Potentialänderungen ohne weiteres berücksichtigen [*7*], [*8*]. — Besonders fragwürdig wird hier auch die CONDON-Näherung, zumal sie in ihren Auswirkungen recht unübersichtlich ist*. Daher ist bei derartigen Problemen nicht nur die Verwendung des ursprünglichen Wechselwirkungsgliedes (9) erforderlich [*7*], [*6*], [*8*], sondern auch die geschlossene Auswertung der Integrale im Matrixelement (12). Immerhin lassen sich die Gründe für die Vernachlässigung seines zweiten Gliedes auch dann noch zum Teil aufrechterhalten.

Die Einführung verschiedener Gleichgewichtslagen in (4) hat zur Folge, daß auch die Elektroneneigenfunktionen für verschiedene Zustände nicht mehr orthogonal zu sein brauchen. Nach (13) geht dann auch die Orthogonalität der Gesamteigenfunktionen verloren, die eigentlich eine notwendige Voraussetzung der DIRACschen Störungstheorie darstellt. Da sich diese Modifizierung der Elektroneneigenfunktionen aber aus einer konsequenten Näherungsmethode ergibt, können auch die dadurch entstehenden Zusatzglieder zu (13) nur klein sein. Die Verwendung der DIRACschen Störungstheorie ist daher im Rahmen dieser Näherung sicher weiter gerechtfertigt**.

Bei den gebräuchlichen Wechselwirkungsgliedern (BLOCH, NORDHEIM, BARDEEN) gilt bekanntlich die Auswahlregel, daß an einem Übergange nur ein Schwingungsquant beteiligt sein kann. Da dafür der Umstand maßgebend ist, daß in ihnen die Gitterkoordinaten X bzw. U nur linear vorkommen, trifft dies auch für die hier abgeleitete, allgemeinere Form (19) zu. Dagegen schließt das ursprüngliche Matrixelement (12) der Störung (9) Mehrquantenübergänge keineswegs aus. Mathematisch

---

* *Anmerkung bei der Korrektur:* Neue Ergebnisse über die Berechtigung der CONDON-Näherung bei optischen Übergängen an Gitterstörstellen bringt eine Arbeit von HELMIS, G.: Ann. Phys. **17**, 356 (1956).

** Vgl. dazu auch MEYER [*9*].

werden diese durch die Aufhebung der Vereinfachungen 3., 4. und 5. ermöglicht. Der physikalische Grund dafür liegt natürlich in der Kopplung zwischen Gitter und Elektronenzustand, von deren Größe auch ihre Wahrscheinlichkeit wesentlich bestimmt wird.

Literatur

[*1*] ADIROWITSCH, E. I.: Einige Fragen zur Theorie der Lumineszenz der Kristalle. Berlin 1953. — [*2*] BARDEEN, J.: Phys. Rev. **52**, 688 (1937). — [*3*] BLOCH, F.: Z. Physik **52**, 555 (1928). — [*4*] BORN, M., u. R. OPPENHEIMER: Ann. Physik **84**, 457 (1927). — [*5*] HAKEN, H.: Halbleiterprobleme II, S. 1. — [*6*] HAUG, A.: Z. Physik **138**, 529 (1954). — [*7*] HUANG, K., u. A. RHYS: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **204**, 406 (1950). — [*8*] MEYER, H. J.G.: Ionenschwingungsprobleme bei Übergängen lokalisierter Elektronen in Halbleitern. (Referat des Halbleiterausschusses des Verbandes deutscher physikalischer Gesellschaften; erscheint in Halbleiterprobleme III.) — [*9*] MEYER, H. J.G.: Physica, Haag **21**, 253 (1955). — [*10*] NORDHEIM, L.: Ann. Phys. **9**, 607 (1931). — [*11*] PFIRSCH, D.: Halbleiterprobleme I, herausgeg. von W. SCHOTTKY, S. 49. Braunschweig 1954. — [*12*] SCHIFF, L. I.: Quantum Mechanics, S. 290. New York 1949. — [*13*] SEEGER, A.: Halbleiterprobleme I, S. 76. — [*14*] SOMMERFELD, A., u. H. BETHE: Handbuch der Physik, 2. Aufl., Bd. XXIV/2, S. 333. — [*15*] STÖCKMANN, F.: Z. phys. Chem. **198**, 215 (1951). — [*16*] STUMPF, H.: Z. Naturforsch. **11**a, 259 (1956). — [*17*] VOLZ, H.: Halbleiterprobleme I, S. 1.

Zeitschrift für Physik, Bd. 146, S. 87—94 (1956)

Aus dem II. Physikalischen Institut der Technischen Universität
Berlin-Charlottenburg

Die Photoleitfähigkeit von Phosphoren mit verschiedenem Leuchtmechanismus. II

Von

H. Gobrecht, D. Hahn und H.-J. Kösel

Mit 2 Figuren im Text

(Eingegangen am 17. Mai 1956)

Es werden der Dunkel- und Photostrom von weiteren 30 pulverförmigen Phosphoren angegeben, und der Einfluß der Präparation und Aktivatorkonzentration, des Elektrodenmaterials, der Ausheizung und der Korngröße diskutiert. Der Nutzen von Leitfähigkeitsuntersuchungen z. B. für Elektrolumineszenzuntersuchungen wird hervorgehoben und durch Messungen an oxydierten Zinksulfiden unterstrichen. Es wird bestätigt, daß nur Phosphore mit Rekombinationsleuchtmechanismus nennenswerte Photoleitfähigkeit besitzen.

Einführung

In einer früheren Arbeit [*3*] berichteten wir über Photoleitfähigkeitsmessungen an einer größeren Anzahl von Phosphoren. Die Versuche wurden in der Zwischenzeit fortgesetzt und die Apparatur verbessert, so daß Meßergebnisse für eine Anzahl weiterer pulverförmiger Phosphore vorliegen. Nach wie vor muß die Mehrzahl der Leuchtstoffe in Pulverform verwendet werden, so daß es notwendig ist, Untersuchungen an solchen Substanzen vorzunehmen. Überdies wird in der vorliegenden Arbeit wiederum gezeigt, daß die Reproduzierbarkeit solcher Messungen besser ist als es allgemein angenommen wird, und daß viele Parameter (Elektrodenmaterial, Korngröße, Anpreßdruck der Schicht, Ausheizung) keinen erheblichen Einfluß auf die Meßergebnisse besitzen.

Versuchsanordnung

Es wurde die gleiche Apparatur wie früher [*3*] benutzt, d.h. die Leuchtstoffpulverschicht befand sich zwischen zwei Elektroden im Vakuum und wurde mit ultraviolettem Licht, vorwiegend der Hg-Linie $\lambda = 366\ \mathrm{m}\mu$, in Richtung des angelegten elektrischen Feldes bestrahlt. Demzufolge mußte die obere Elektrode UV-durchlässig sein, was in Verbesserung der früheren Methode dadurch erreicht wurde, daß eine Quarzplatte durch Behandlung mit $SnCl_4$ leitend gemacht wurde. Fig. 1 gibt die Versuchsanordnung wieder, die vorwiegend deshalb in der dargestellten Form entwickelt wurde, um die Temperatur bequem variieren, insbesondere erhöhen zu können. Die untere, aus einem massiven

Kupferstück bestehende Elektrode besaß einen Dorn, der mittels eines doppelwandigen Glas-U-Rohrs, welches von unten in den Hohlraum eingeführt wurde, in flüssige Luft eingetaucht werden konnte, und damit die Kupferelektrode und die Pulverschicht abkühlte; andererseits war unterhalb der Elektrode eine Heizwicklung zur Erwärmung angebracht. Die als obere Elektrode dienende leitende Quarzplatte war mit einem über den Rand hinübergeführten Goldring versehen, auf den ein Glaszylinder, gleichfalls mit einem Goldring, drückte und den Kontakt herstellte. Der Glaszylinder besaß außerdem eine Schelle, die in Kontakt mit dem Goldrand angebracht war und an welche die Spannung angelegt wurde. Der Glaszylinder wurde in einen Metallzylinder geführt und mit zwei Spiralfedern angepreßt, wobei die Schichtdicke mittels einer Skala mit Nonius abgelesen werden konnte.

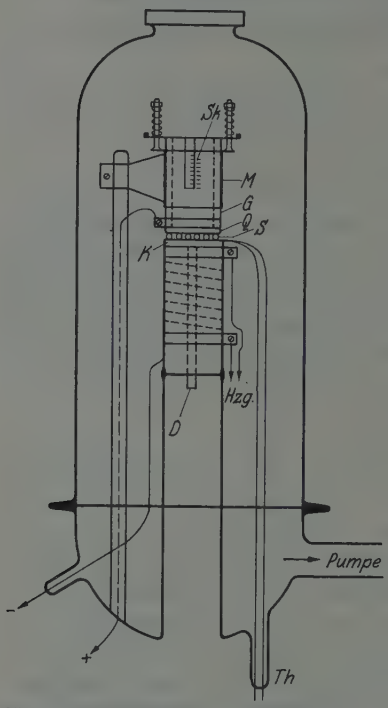


Fig. 1. Versuchsapparatur zur Messung der Photoleitfähigkeit (*S* Leuchtstoffschicht, *K* Kupferelektrode, *D* Kühldorn, *Hzg.* Heizanschlüsse, *Th* Thermoelement, *Q* Quarzelektrode, *G* Glaszylinder, *M* Metallzylinder, *Sk* Schichtdickeskala)

In der Regel wurde an die Zelle eine Gleichspannung von 220 V in Reihe mit einem Widerstand gelegt. An diesem wurde der Spannungsabfall und damit der Photostrom mittels eines Gleichstrom-Meßverstärkers gemessen. Dieses Gerät (Frieseke und Hoepfner) besitzt eine Reihe von Vorzügen gegenüber einem früher verwendeten selbstgebauten Verstärker: es hat eine Einstellzeit von etwa 1 sec, praktisch keine Nullpunktsschwankungen, eine eingebaute Kompensationseinrichtung, die z. B. zum Kompensieren großer Dunkelströme verwendet werden konnte, und ein robustes Zeigerinstrument mit Spiegelablesung. Bei Verwendung eines Arbeitswiderstandes von $10^{10}\,\Omega$ ließ sich eine Empfindlichkeit von 10^{-14} Amp/Skt erreichen, und durch eingebaute Umschalter konnte ein Strommeßbereich von 8 Zehnerpotenzen überstrichen werden, ohne daß an der Schaltung selbst etwas geändert zu werden brauchte.

Das Vakuumgefäß selbst, die Spannungsquelle und Zuleitungen zum Verstärker mußten abgeschirmt in einem Blechgehäuse untergebracht werden.

Meßergebnisse

Die Messungen selbst wurden wie in [3] beschrieben durchgeführt. Reihenversuche an verschiedenen Stoffen ergaben, daß der Meßfehler mit etwa 50% anzusetzen ist und die Werte innerhalb dieser Grenze recht gut reproduzierbar waren. Viele Fremdeinflüsse wurden bereits durch die Messung im Vakuum von etwa 10^{-3} Torr beseitigt. Daher hatte z.B. ein Ausheizen der Stoffe auf 250° C keinen Einfluß auf den Dunkel- und Photostrom, sofern der Stoff die Wärme vertrug, ohne sich zu zersetzen.

Einen Einfluß des Elektrodenmaterials konnten wir nicht finden. Die Verwendung von Aluminium, Messing und Nickel als Elektroden ergab keinen Unterschied im Verhalten des Dunkel- und Photostroms. Oxyd- oder andere Sperrschichten an den Elektroden fallen neben dem großen Schichtwiderstand von $10^{12}\,\Omega$ ja auch kaum ins Gewicht. In einer weiteren Versuchsreihe wurde der Einfluß der Korngröße untersucht. Nach dem Mahlen in einer Kugelmühle zeigte sich ein Rückgang des Dunkelstroms auf etwa die Hälfte und eine Abnahme des Photostroms auf etwa ein Fünftel. Durch den Abrieb in der Kugelmühle, chemische Veränderungen der Stoffe und die Druckzerstörung können diese Veränderungen jedoch auch hervorgerufen werden, so daß die Ursachen nicht klar voneinander zu trennen sind, und der Stromrückgang nicht notwendig auf die Korngröße selbst zurückzuführen sein muß. Man kann also sagen, daß ein Korngrößenunterschied, wie er bei den gebräuchlichen Phosphoren noch vorhanden sein kann, im allgemeinen ohne Bedeutung für die Größe des Dunkel- und Photostroms ist, da für zuverlässige Messungen die Stoffe ohnehin im feinkristallinen Zustand (Korngröße 0,005 bis 0,02 mm) vorliegen müssen.

Für die oben angegebenen Meßfehler wird im wesentlichen die Inhomogenität der Pulverschicht, die durch zufällige Anlagerungen variierenden Übergangswiderstände und ähnliches verantwortlich sein. Für etwa auftretende Differenzen mit anderen Autoren dürften vor allem Unterschiede in der Präparation von Einfluß sein. Im folgenden wird zu diesem Punkt noch einiges gesagt werden; im übrigen müssen wir wieder feststellen, daß die Übereinstimmung mit Meßwerten anderer Autoren recht befriedigend ist, so daß niemals größere Differenzen auftreten.

Die in der Tabelle 1 angegebenen Meßwerte sind unter gleichen Bedingungen wie in [3] erhalten. Die Angaben können also miteinander in Beziehung gebracht werden. Etwaige durch die Verbesserung der Apparatur bedingte Änderungen wurden durch besondere Reihenversuche bestimmt und berücksichtigt.

In einer besonderen Versuchsreihe wurde das Verhalten von ZnSAg nach oxydierendem Glühen untersucht. In früheren Arbeiten [4], [5]

Tabelle 1. *Lumineszenz, Dunkel- und Photostrom bei Anregung mit Hg* $\lambda = 366$ mμ

Lfd. Nr.	Substanz	Lumineszenz	i_D	i_{Ph}
			in 10^{-12} Amp	
1	ZnS reinst (Schleede)	—	<0,04	0,5
2	ZnSCu	grün	0,4	$5 \cdot 10^2$
3	ZnSCu	grün	$1 \cdot 10^4$	$1 \cdot 10^4$
4	ZnSCu	grün	$2 \cdot 10^2$	$4 \cdot 10^2$
5	Zn(Al)SCu (elektrolumineszierend, Froelich)	grün	1	20
6	Zn(O)SCu (elektrolumineszierend, Froelich)	grün	1	5
7	ZnS (elektrolumineszierend, Klasens)	blau	$1 \cdot 10^4$	$3 \cdot 10^4$
8	ZnS (elektrolumineszierend, Klasens)	grün	$0{,}6 \cdot 10^4$	$1 \cdot 10^4$
9	ZnSCu (elektrolumineszierend) .	orange	$2 \cdot 10^1$	$1 \cdot 10^2$
10	ZnSCu (elektrolumineszierend) .	—	$1 \cdot 10^4$	$3 \cdot 10^3$
11	Zn(Al)SCu (elektrolumineszierend)	grün	$1 \cdot 10^2$	$3 \cdot 10^4$
12	ZnS mit 10^{-5} Gew.-% Mn . . .	blau	0,2	$2 \cdot 10^4$
13	ZnS mit 10^{-4} Gew.-% Mn . . .	blau	<0,05	$2 \cdot 10^4$
14	ZnS mit 10^{-3} Gew.-% Mn . . .	blau	<0,05	$1{,}3 \cdot 10^4$
15	ZnS mit 10^{-2} Gew.-% Mn . . .	blau-rosa	<0,05	$0{,}5 \cdot 10^4$
16	ZnS mit 10^{-1} Gew.-% Mn . . .	orange	<0,05	$0{,}01 \cdot 10^4$
17	$Zn_2SiO_4 \cdot SiO_2Mn$	grün	0,1	0,4
18	Zn_2SiO_4Mn	grün	0,1	1
19	$ZnBeSiO_4Mn$	orange	0,1	0,1
20	Calciumsilikat	gelb	0,1	0,01
21	Bariumsilikat	schwach blau	0,1	0,01
22	Halophosphat	rötlich	0,5	<0,03
23	Calciumphosphat	hellrot	0,05	0,01
24	Magnesiumwolframat	blau	1	0,1
25	Magnesiumarsenat	rot	0,04	0,01
26	Natriumvanadat	—	$2 \cdot 10^2$	<0,5
27	Kaliumvanadat	gelbgrün	1	<0,02
28	Rubidiumvanadat	weißgrün	1	<0,02
29	Cäsiumvanadat	weißgrün	1	<0,02
30	Anthracen	blau	<0,05	0,8

hatten wir bereits darauf hingewiesen, daß durch den Glühvorgang die Anregbarkeit der Zinksulfide durch elektrische Felder sehr stark erhöht wurde. Es sollte nun festgestellt werden, wie stark sich dabei gleichzeitig der Dunkel- und Photostrom änderte. Zu diesem Zwecke wurde das ZnS im Tiegel unter Luftzutritt bei elf verschiedenen Temperaturen im Bereich von 400 bis 1200° C 15 min lang geglüht, je 3 Proben auf Dunkel- und Photostrom untersucht und die Ergebnisse gemittelt. Sie sind in Fig. 2 wiedergegeben. Man erkennt, daß nach dem Glühen bei 700° C Photo- und Dunkelstrom sprunghaft um etwa 6 Zehnerpotenzen zunehmen. Zugleich änderte sich die Lumineszenzintensität von blau über grünblau nach grün und der Photostrom klang nur noch sehr langsam ab. Letzteres wurde in [*3*] als typisch für ZnO beobachtet, wie auch die Änderung des Emissionspektrums ein Zeichen für die Oxydierung der

ZnS-Kristallite bzw. eine Mischphasenbildung ZnS/ZnO ist. Das ZnO kann man durch Behandeln mit kochender Essigsäure wieder herauslösen, wodurch jedoch die Elektrolumineszenzsensibilisierung gleichzeitig rückgängig gemacht wird. Etwaige Aktivatorüberschüsse können mit KCN herausgewaschen werden; in den vorliegenden Fällen blieb

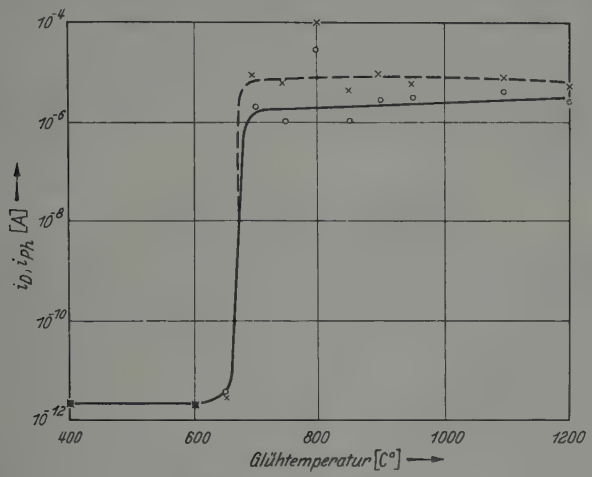


Fig. 2. Der Einfluß des oxydierenden Glühens auf den Dunkelstrom (×------×) und Photostrom (o——o) von ZnSAg

dieses Verfahren jedoch praktisch ohne Bedeutung, da kein starker Aktivatorgehalt vorlag.

In der Tabelle 2 sind die Ergebnisse dieser Versuche an ZnSAg, ZnSCu und einem elektrolumineszierenden Zn(Al)SCu-Präparat von

Tabelle 2. *Der Einfluß des oxydierenden Glühens auf den Dunkel- und Photostrom von Zinksulfidphosphoren*

Substanz	Behandlung	i_D in 10^{-12} Amp	i_{Ph} in 10^{-12} Amp	Elektro-lumineszenz
ZnSAg . .	ohne	1	1	nein
ZnSAg . .	1000° (elektrischer Ofen)	$6 \cdot 10^5$	$1 \cdot 10^5$	ja
ZnSAg . .	desgl. + Essigsäurewäsche	1	1	nein
ZnSAg . .	800° (Bunsen-Brenner)	$>10^8$	$>10^7$	ja
ZnSAg . .	desgl. + Essigsäurewäsche	1	~ 1	nein
ZnSAg . .	desgl. + KCN-Wäsche	1	~ 3	nein
ZnSCu . .	ohne	20	20	nein
ZnSCu . .	1000° (elektrischer Ofen)	$>10^7$	$>10^6$	ja
ZnSCu . .	desgl. + Essigsäurewäsche	5	5	nein
ZnSCu . .	800° (Bunsen-Brenner)	$>10^8$	$>10^7$	ja
ZnSCu . .	desgl. + Essigsäurewäsche	2	3	nein
Zn(Al)SCu	ohne	10	200	ja
Zn(Al)SCu	800° (Bunsen-Brenner)	$>10^9$	$>10^8$	ja (schwächer)
Zn(Al)SCu	desgl. + Essigsäurewäsche	10	$6 \cdot 10^3$	ja (schwächer)
Zn(Al)SCu	desgl. + KCN-Wäsche	5	$1 \cdot 10^5$	ja (schwächer)

Froelich [1], [2] dargestellt. Es wurde bei diesen Substanzen nur eine Gleichspannung von 25 V zur Strommessung verwendet, weil die Leitfähigkeit der oxydierend geglühten Substanzen so groß war, daß sonst praktisch Kurzschlüsse entstanden wären. Ferner wurden außer den Präparaten, die bei 1000° im elektrischen Ofen geglüht worden waren, auch solche untersucht, die bei etwa 800° über dem Bunsen-Brenner präpariert worden waren. Man erkennt in jedem Falle die starke Zunahme der Leitfähigkeit nach dem oxydierenden Glühen, die nach der Essigsäurewäsche wieder völlig zurückgeht, während die Behandlung mit KCN in den vorliegenden Fällen im allgemeinen ohne Einfluß bleibt.

Diskussion der Ergebnisse

Grundsätzlich zeigt sich wieder der gleiche Unterschied zwischen den Rekombinationsleuchtstoffen und denen mit monomolekularem Leuchtmechanismus, wie er in [3] dargestellt wurde: Die ersten besitzen einen erheblichen Photostrom, während die zweite Gruppe nur geringe Photoströme aufweist, obgleich der Dunkelstrom oftmals in derselben Größenordnung liegt; insbesondere hängt hier der Photostrom wahrscheinlich gar nicht mit der Lumineszenz zusammen.

Die ersten Substanzen der Tabelle 1 bestätigen das, was oben über den Einfluß der Präparation auf den Photostrom gesagt wurde. Präparat 1 ist ein im Vakuum hergestelltes Zinksulfid mit einem besonders niedrigen Photo- und Dunkelstrom. Die nächsten drei Präparate sind kupferaktivierte Zinksulfide verschiedener Herkunft, die, wie man sieht, deutliche Unterschiede in ihren Meßwerten zeigen. Die Präparate 5 bis 11 sind Substanzen, die besonders für die Anregung im elektrischen Feld präpariert wurden. Bei ihnen ist speziell ein niedriger Dunkelstrom erwünscht, um die Isolationsverluste so niedrig wie möglich zu halten. Man erkennt, daß diese Forderung besonders gut von den Präparaten 5 und 6 (von H. C. Froelich freundlicherweise zur Verfügung gestellt) erfüllt wird. Die Präparate 7 und 8 (von H. A. Klasens übersandt) zeigten etwa die gleiche Feldempfindlichkeit, aber einen wesentlich höheren Dunkel- und allerdings auch Photostrom. Die Präparate 9 bis 11 wurden selbst im Institut nach den Angaben von Froelich präpariert. Alle diese elektrolumineszenten Zinksulfide gehören fraglos zu den Rekombinationsleuchtstoffen, wie durch den sehr beträchtlichen Photostrom bestätigt wird.

Die nächsten fünf mangan-aktivierten Zinksulfide (Präparat 12 bis 16) zeigen deutlich den Einfluß der Aktivatorkonzentration, in diesem Falle des Mangans, auf den Photostrom. Die wenig aktivierten Präparate leuchteten infolge der Eigenaktivierung durch Zn-Überschuß blau und zeigten, entsprechend ihrem Rekombinationsleuchtmechanismus hohe Photoströme. Beim vorliegenden Präparat fallen sie offenbar infolge

des Präparationseinflusses besonders hoch aus. Mit zunehmendem Mn-Gehalt wurde das Leuchten stärker orange, hervorgerufen durch den charakteristischen Aktivator Mangan. Außerdem ändert sich durch den Mn-Einbau auch der Leuchtmechanismus, der ähnlich wie bei den Zinksilikaten vom gemischten Typ ist. Dementsprechend nimmt die Photoleitfähigkeit mit höherem Mn-Gehalt ab; dieses Beispiel zeigt deutlich den Einfluß der Aktivatorkonzentration auf den Photostrom, wobei im vorliegenden Fall außerdem der Leuchtmechanismus durch den charakteristischen Aktivator entscheidend beeinflußt wird.

Die Zinksilikate (Präparate 17 bis 19) besitzen gleich den ZnSMn-Phosphoren infolge des isomorphen Aktivatoreinbaus einen gemischten Leuchtmechanismus und demzufolge einen ganz erheblich niedrigeren Photostrom als die reinen Rekombinationsleuchtstoffe.

Die folgenden Präparate (20 bis 25) sind solche mit monomolekularem Leuchtmechanismus, die entsprechend niedrige Photoleitung zeigen. Die Vanadate (Präparate 26 bis 29), die im Institut präpariert wurden [*6*], müssen gleichfalls den Konfigurationsstrahlern zugeordnet werden. Mit Anthracen (Präparat 30) wurde ein organischer Leuchtstoff zum Vergleich herangezogen, an dem besonders der extrem niedrige Dunkelstrom bei einem beträchtlichen Photostrom bemerkenswert ist.

In Tabelle 2 sind die speziellen Untersuchungen an ZnS/ZnO-Phosphoren zusammengefaßt. Im Gegensatz zu den elektrolumineszenten Präparaten 5 bis 11 zeigen die Zinksulfide nach dem oxydierendem Glühen zwar eine recht gute Feldempfindlichkeit (die dennoch weit hinter der der erwähnten Substanzen zurück bleibt), aber auch eine erhebliche Zunahme des Dunkelstroms. Diese macht bei der Anregung durch elektrische Felder eine zusätzliche Isolierung, z.B. durch ein Glimmerblättchen, erforderlich. Ihre etwas eingehendere Untersuchung schien dennoch lohnend, nicht zuletzt, weil sie den interessanten Elektrothermolumineszenzeffekt zeigen [*5*], [*7*]. Aus den Versuchsergebnissen folgt eindeutig, daß, wie Fig. 2 auch zeigt, von einer Glühbehandlung bei 700° ab eine sehr starke Dunkel- und Photostromzunahme auftritt, die auf ZnS/ZnO-Mischphasenbildung bzw. oberflächliche Kristallitoxydation zurückgeführt werden kann. Das Oxyd kann, wie in Tabelle 2 dargestellt, durch Essigsäure wieder entfernt werden, wobei sich die Leitfähigkeit des reinen Sulfids wieder zeigt. Außer ZnSAg und ZnSCu wurde auch ein elektrolumineszentes Zn(Al)SCu-Präparat untersucht, an dem sich diese Ergebnisse im wesentlichen bestätigen. Die Substanz wurde im Gegensatz zu den anderen beiden Sulfiden, durch das oxydierende Glühen jedoch schwächer elektrolumineszent, woran sich durch die nachfolgende Behandlung dann nichts mehr änderte. Interessant ist hier jedoch, daß das Verhältnis Photostrom—Dunkelstrom nach der Essigsäure- und KCN-Behandlung auf beinahe 5 Zehnerpotenzen

anwächst, was aus dem Rahmen aller Photoleiter herausfällt. Einer technischen Anwendung steht jedoch die absolute Größe der zu messenden Ströme entgegen, die die Verwendung eines empfindlichen Meßverstärkers erforderlich macht.

Außer dem schon früher erwähnten Unterschied von Phosphoren mit verschiedenem Leuchtmechanismus in der Photoleitfähigkeit konnte in der vorliegenden Arbeit gezeigt werden, daß die Untersuchung der Leitfähigkeit auch von pulverförmigen Phosphoren bei manchen Problemen, z.B. der Elektrolumineszenz, gute Dienste leistet.

Wir möchten dankbar darauf hinweisen, daß die Arbeit teilweise durch Gegenwertmittel finanziert wurde. Außerdem danken wir der Auer-Gesellschaft Berlin für die Überlassung einer Anzahl von Phosphoren.

Literatur

[*1*] Froelich, H.C.: J. Electrochem. Soc. **100**, 280 (1953). — [*2*] Froelich, H.C.: J. Electrochem. Soc. **100**, 496 (1953). — [*3*] Gobrecht, H., D. Hahn u. H.-J. Kösel: Z. Physik **136**, 57 (1953). — [*4*] Gobrecht, H., D. Hahn u. H.E. Gumlich: Z. Physik **136**, 612 (1954). — [*5*] Gobrecht, H., D. Hahn u. H.E. Gumlich: Z. Physik **136**, 623 (1954). — [*6*] Gobrecht, H., u. G. Heinsohn: Z. Physik (in Vorbereitung). — [*7*] Hahn, D.: J. de Phys. (in Vorbereitung).

Zeitschrift für Physik, Bd. 146, S. 95—106 (1956)

Aus dem II. Physikalischen Institut der Technischen Universität
Berlin-Charlottenburg

Die Temperaturabhängigkeit des Dunkel- und Photostroms von Phosphoren

Von

H. Gobrecht, D. Hahn und H.-J. Kösel

Mit 3 Figuren im Text

(Eingegangen am 17. Mai 1956)

Es wird der Einfluß der Temperaturvariation auf den Dunkel- und Photostrom einer Anzahl pulverförmiger Phosphore untersucht und erwartungsgemäß ein sehr verschiedenes Photostromverhalten bei Phosphoren mit verschiedenem Leuchtmechanismus gefunden. Über die Haftstellenverteilung wird mit Hilfe der Leitfähigkeits-Glow-Kurven Aufschluß gewonnen; bei höheren Temperaturen verdeckt die starke Zunahme des Dunkelstroms jedoch etwaige Maxima. Der Dunkelstrom aller Phosphore hängt von der Temperatur exponentiell gemäß der bekannten Halbleiterbeziehung ab. Die spektrale Verteilung der Photostromerregung wird in Abhängigkeit von der Temperatur und der Feldstärke untersucht und mit den Absorptionsverhältnissen verglichen.

Einführung

In einer früheren Arbeit [*3*] war der Einfluß verschiedener Parameter (Bestrahlungsintensität, Feldstärke, Temperatur) auf die Photoleitfähigkeit von pulverförmigen Phosphoren untersucht worden. Hierbei ergab sich, daß die Temperaturabhängigkeit des Photostroms sehr stark vom Leuchtmechanismus der Phosphore abhing. Weitere Untersuchungen auch an anderen Substanzen und nach höheren Temperaturen (damals lag die Grenze etwa bei 120°) schienen wünschenswert. Ferner sollten an den verschiedenen Substanzen „Leitfähigkeits-Glow-Kurven" zur Untersuchung ihrer Haftstellenverteilung aufgenommen werden und die früher aus der Literatur [*5*] her bekannten Angaben über die Abhängigkeit der Photoleitfähigkeit von der spektralen Verteilung des eingestrahlten Lichts, speziell auch bei Temperatur- und Feldstärkenvariation, für die vorliegenden Substanzen überprüft werden. Der Zweck der vorliegenden Arbeit ist also, weiteres experimentelles Material für das Verständnis der Photoleitung in Leuchtstoffen zur Diskussion zu stellen.

Versuchsanordnung

Die Versuchsanordnung war die gleiche, wie sie in einer anderen, soeben mitgeteilten Arbeit [*4*] beschrieben wurde. Da das Verhalten der Phosphore bei tiefer Temperatur bereits früher [*3*] gut untersucht

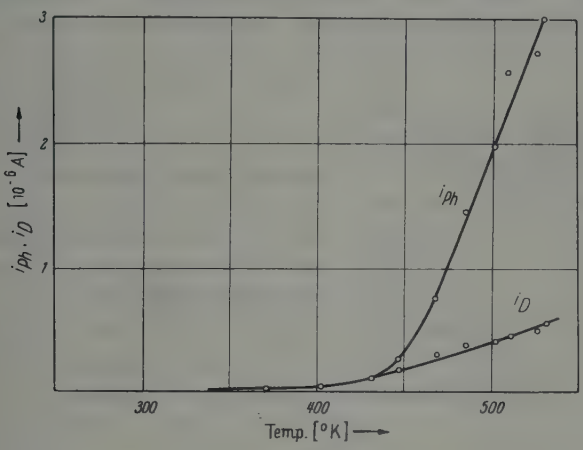
werden konnte, brauchte die Apparatur nur hinsichtlich ihrer Verwendbarkeit nach höheren Temperaturen hin verbessert zu werden. Die in Fig. 1 der genannten Arbeit [*4*] dargestellte Versuchsanordnung erfüllte diesen Zweck für Temperaturen bis etwa $+270°$ C. Wesentlich höhere Temperaturen bringen für Vakuummessungen nicht nur erhebliche technologische Schwierigkeiten mit sich, sondern sind auch deshalb bedenklich, weil dann unter Umständen schon Aktivatoreinwanderungen von den Elektroden in das Leuchtstoffpulver störend wirken könnten. Dieser Effekt setzt bei Kupfer bei etwa 300° C, bei Silber bei 400° C und bei Eisen, Kobalt und Nickel bei etwa 700° C ein. Es wurde für die Versuche daher ein Nickelplättchen verwendet, auf welches die Leuchtstoffschicht aufgebracht wurde, und das auf den als untere Elektrode dienenden Kupferblock gelegt wurde.

Zur Untersuchung des Temperatureinflusses auf den Dunkel- und Photostrom wurde die Temperatur so langsam variiert (etwa 2°/min), daß mit Sicherheit das thermische Gleichgewicht immer erreicht war. Die Ströme wurden nur alle 5 bis 10 min gemessen und selbstverständlich auch elektrisch der Ausgleich stets abgewartet (Einschaltstoß, Abklingvorgang usw.). Etwas anders lagen die Verhältnisse bei der Untersuchung der sog. „Leitfähigkeits-Glow-Kurven". Hier war es erforderlich, die Heizgeschwindigkeit zu steigern, damit auch geringe Dunkelstromänderungen noch erkennbar wurden; es war eine Heizgeschwindigkeit bis zu 80 bis 100°/min, mit möglichst linearem Temperaturverlauf, erforderlich. Durch Vorversuche, z. B. das Einbringen eines weiteren Thermoelementes in die Pulverschicht, wurden bei dieser Erwärmungsgeschwindigkeit Temperaturdifferenzen bis zu 30° C zwischen der Kupferelektrode, in welcher das andere Thermoelement befestigt war, und der Leuchtstoffschicht festgestellt. Es ließ sich dadurch Abhilfe schaffen, daß die Pulverschicht nun nicht mehr auf ein Nickelplättchen, sondern auf eine dünne Kupferfolie aufgebracht und diese auf den Kupferblock gelegt wurde. Die Kupferfolie war für diese Versuche ohne Schaden tragbar, denn die Messung wurde stets nur bei tiefer Temperatur (−180° C) begonnen und dann nur einmal aufgeheizt (in der Regel bis etwa auf Zimmertemperatur), so daß Störungen durch eine etwaige Aktivatoreinwanderung sich nicht aus wirken konnten. Durch diese Maßnahme ließ sich jedenfalls die Temperaturdifferenz zwischen der Leuchtstoffschicht und dem Ort des Thermoelementes unter 10° herunterdrücken. Bestrahlt wurde mit der Hg-Linie $\lambda = 366\,\mathrm{m}\mu$, die durch ein UG 2-Filter aus einer Hg-Hochdruckentladung ausgesondert wurde.

Meßergebnisse

a) Temperaturabhängigkeit von Dunkel- und Photostrom. Schon früher hatte sich gezeigt [*3*], daß der Dunkel- und Photostrom von

Rekombinationsleuchtstoffen mit der Temperatur etwa exponentiell ansteigt, ohne Sättigung zu zeigen. Bei ZnS-Einkristallen hatte BUBE [1] allerdings eine Wiederabnahme des Photostroms bei Erwärmung über 100° C hinaus gefunden, so daß wir Veranlassung hatten, unsere Versuche,



a

Fig. 1 a—d. Die Temperaturabhängigkeit des Dunkel- und Photostroms bei a) ZnSCu, b) Zn(Al)SCu, c) $ZnBeSiO_4Mn$, d) ZnSMn

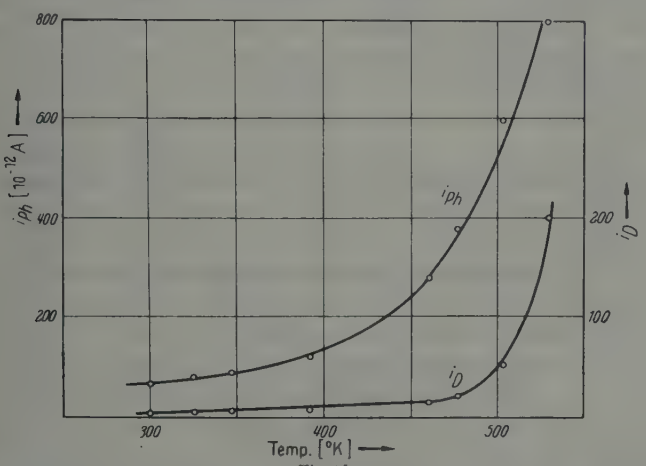


Fig. 1 b

insbesondere auch nach höheren Temperaturen hin, zu wiederholen. Fig. 1 a und 1 b zeigen die Ergebnisse an ZnSCu und Zn(Al)SCu, einem elektrolumineszenten Zinksulfid; man erkennt, daß tatsächlich keine Sättigung auftritt. Ganz anders verhalten sich die Phosphore mit vorwiegend monomolekularem Leuchtmechanismus. Die Fig. 1 c und 1 d geben als Beispiel die Meßergebnisse an $ZnBeSiO_4Mn$ und ZnSMn wieder.

Diese Stoffe zeigen zwar keinen reinen monomolekularen, sondern auch einen Anteil von Rekombinations-Leuchtmechanismus, jedoch klingen sie anfänglich exponentiell ab und ihre Photoleitung ist erheblich niedriger als bei reinen Rekombinationsleuchtstoffen. Rein mono-

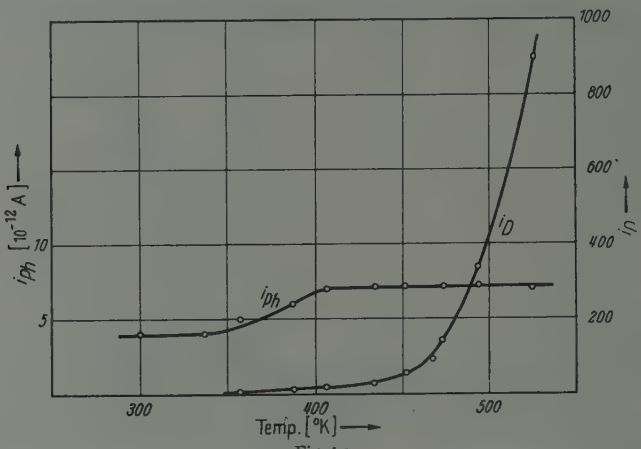


Fig. 1 c

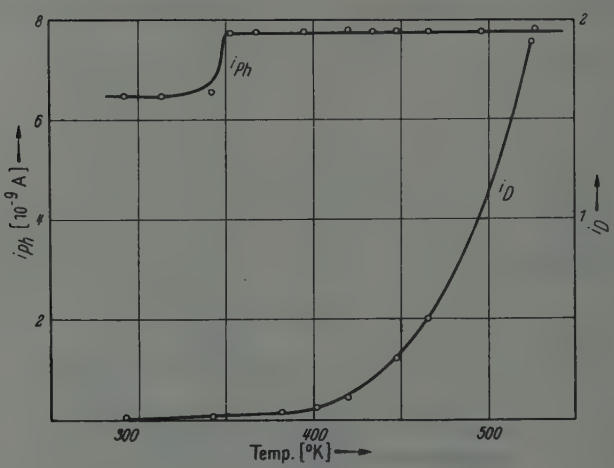


Fig. 1 d

molekulare Phosphore lassen sich wegen ihres sehr niedrigen Photostroms ohnehin nicht gut untersuchen; in [3] sind Messungen an Bariumplatincyanür und Magnesiumtitanat als Beispiel für diese Stoffgruppe angegeben. Wie früher zeigt sich bei den beiden hier als Beispiel angegebenen Phosphoren ein fast konstanter Photostrom, der sich lediglich einmal stufenartig erhöht. Dagegen zeigt der Dunkelstrom das gleiche typische Halbleiterverhalten wie auch bei den Rekombinationsleucht-

stoffen. Der Dunkelstrom aller Substanzen folgte über mehr als drei Zehnerpotenzen der exponentiellen Beziehung $i_D \sim \exp(-\Delta\varepsilon/2\,kT)$; hieraus kann man auch ersehen, daß kaum Störeffekte, durch die polykristalline Struktur bedingt, auftreten können. Aus der Steilheit der Kurven, auf deren Darstellung hier aus Platzmangel verzichtet sei, lassen sich die Werte für die thermische Aktivierungsenergie der Halbleiterphosphore entnehmen, die in der Tabelle 1 aufgeführt sind.

Tabelle 1. *Die thermische Aktivierungsenergie $\Delta\varepsilon$, berechnet aus der Temperaturabhängigkeit des Dunkelstroms*

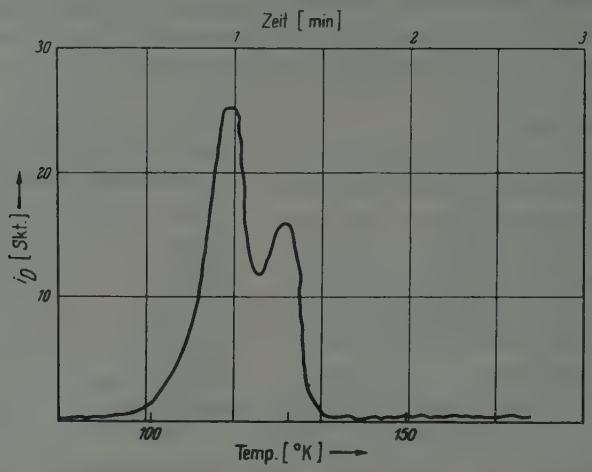
ZnSMn	1,1 eV
CaSrSBi	1,2 eV
ZnSCu	1,15 eV
Zn(O)SCu . . .	1,15 eV
Zn(Al)SCu . . .	1,25 eV
ZnSAg	1,3 eV
$Zn_2SiO_4SiO_2Mn$.	1,6 eV
$ZnBeSiO_4Mn$ . .	1,6 eV

*b) Leitfähigkeits-*Glow-*Kurven.* Unter dieser Bezeichnung soll folgender Effekt verstanden werden, der von Herman und Hofstadter [*6*] wohl zum erstenmal an Willemit beschrieben wurde: Wird ein in einer Leitfähigkeitsmeßapparatur befindlicher Phosphor bei tiefer Temperatur mit UV-Licht angeregt, die Erregung sodann abgeschaltet und die Substanz erwärmt, so zeigt der Dunkelstrom bei bestimmten Temperaturen Maxima, wie sie in gleicher Weise auch optisch durch das Aufleuchten der Lumineszenz zu bemerken sind. Sowohl die elektrische wie die optische Erscheinung sind dadurch zu erklären, daß bei bestimmten thermischen Energiewerten kT Elektronen aus den Haftstellen in das Leitfähigkeitsband befördert werden, dort den Dunkelstrom erhöhen und danach — wodurch die Leitfähigkeit wieder zurückgeht — unter Lichtaussendung mit den Aktivatoren rekombinieren.

In der englischen Literatur wird für Leitfähigkeits-Glow-Kurven oft der Ausdruck „elektrische Glow-Kurven" gebraucht, z. B. von Jensen und Cashman [*7*], die den Effekt an CdSe untersuchten. Wir meinen, daß bei dieser Benennung leicht Mißverständnisse mit den Glow-Kurven der Elektrothermolumineszenz (Elektro-Glow-Kurven) auftreten können, die bei Anregung eines Phosphors durch ein elektrisches Feld bei Temperaturerhöhung entstehen [*2*]. Wir möchten die Bezeichnung „Leitfähigkeits-Glow-Kurve" daher bevorzugen.

Experimentell wurde folgendermaßen vorgegangen: Die Zelle wurde nach der Abkühlung auf $-180°$ C mit UV bestrahlt, thermisches Gleichgewicht und Photostromsättigung abgewartet, die Erregung abgeschaltet und das Abklingen des Phosphors abgewartet. Dies ist insofern nötig, als ein zu hoher Dunkelstrom sonst manche Maxima verdecken könnte. Danach wurde die Zelle hochgeheizt und der Dunkelstrom registriert. Die Lage der Maxima wurde in Wiederholungsmessungen als gut reproduzierbar gefunden. Die Fig. 2a—d geben als Beispiel einige solche Messungen an CaSrSBi, Zn(Al)SCu, ZnCdSAg und Zn_2SiO_4Mn

wieder. Es mag auffallen, daß alle Maxima bei relativ niedrigen Temperaturen erscheinen, während man doch weiß, daß auch tiefe Haftstellen, die erst bei Erwärmung über Zimmertemperatur hinaus entleert



a

Fig. 2a—d. Leitfähigkeits-Glow-Kurven von a) CaSrSBi, b) Zn(Al)SCu, c) ZnCdSAg, d) $Zn_2SiO_4 \cdot SiO_2Mn$

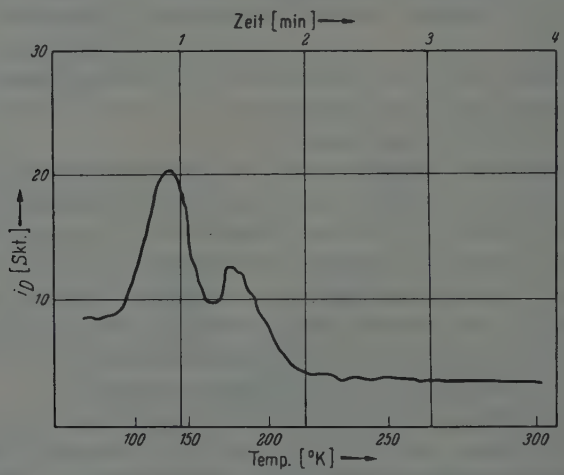


Fig. 2b

werden, vorhanden sein können, wie z. B. bei CaSrSBi, einem lange nachklingenden Lenard-Phosphor. Diese tiefen Haftstellen lassen sich mit der Leitfähigkeitsmethode jedoch nicht erfassen, da das dann einsetzende exponentielle Ansteigen des Dunkelstroms (vgl. Fig. 1a—d) die Maxima verdeckt. Dies ist zweifellos ein Nachteil dieser Untersuchungsmethode,

die dafür jedoch den Vorteil hat, daß sie auch Haftstellen zu erkennen gestattet, wenn die Lumineszenz zu schwach oder nicht mehr vorhanden ist.

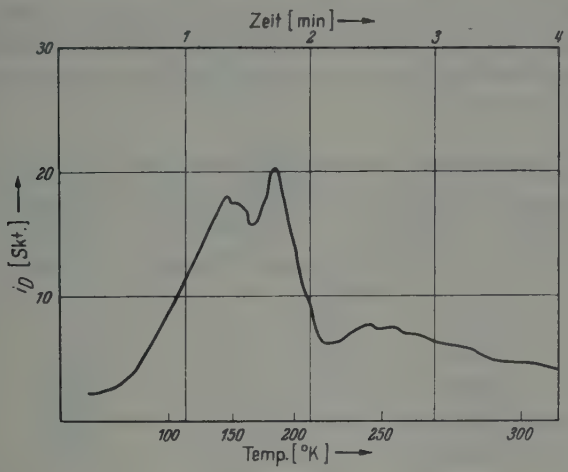


Fig. 2c

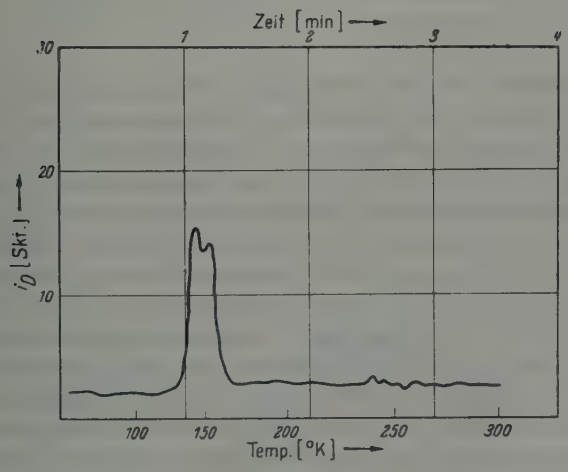


Fig. 2d

Die Lage der Maxima für verschiedene von uns untersuchte Substanzen ist in Tabelle 2 angegeben. Gemäß einer Überlegung von RANDALL und WILKINS [8] entsprechen 50° K etwa 0,1 eV; unter Benutzung dieser Beziehung ist die energetische Lage der Haftstellen unter dem Leitfähigkeitsband in der nächsten Spalte dazu angegeben. Der Vergleich

mit optischen GLOW-Kurven, der z. B. mit den Stoffen 2 bis 4 der Tabelle 2 durchgeführt wurde, ergab eine sehr befriedigende Übereinstimmung.

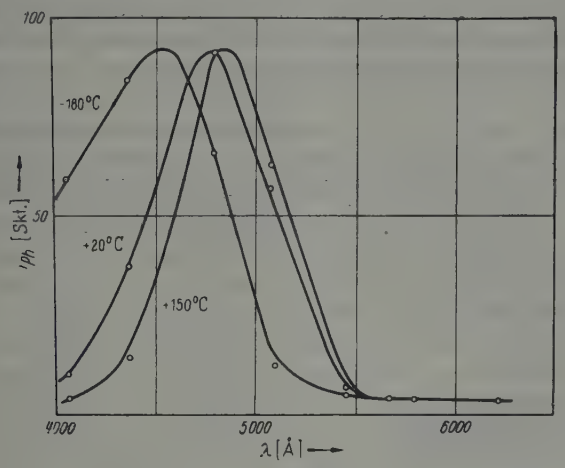
Weitere Untersuchungen werden zu klären haben, ob notwendig alle GLOW-Maxima bei der Leitfähigkeitsmethode und der optischen Methode auftreten, oder ob die erstere hier zusätzliche Maxima liefert, wie BUBE [*1*] es angibt.

Tabelle 2. *Leitfähigkeits-*GLOW-*Kurve und die aus ihnen berechnete energetische Lage der Haftstellen*

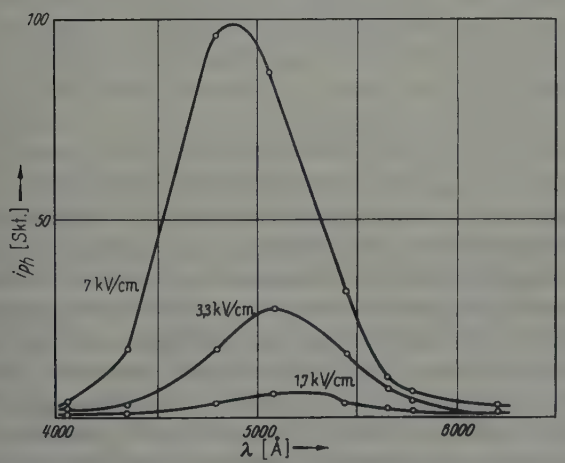
Lfd. Nr.	Substanz	Temperatur [°K]	Energie [eV]
1	CaSrBi	110	0,22
		120	0,24
2	ZnSZn	110	0,22
		135	0,27
3	ZnSAg	150	0,30
4	ZnSCu	190	0,38
		200	0,40
5	ZnSMn	175	0,35
6	Zn(Al)SCu	130	0,26
		180	0,36
7	ZnCdSAg	150	0,30
		190	0,38
8	$Zn_2SiO_4SiO_2Mn$	150	0,30

c) Die spektrale Erregungsverteilung der Photoleitfähigkeit. Es ist seit den Arbeiten von GUDDEN und POHL [*5*] bekannt, daß die Photoleitfähigkeit vorwiegend im Bereich der Absorptionskante des Phosphors bzw. im langwelligen Ausläufer der Absorption erregt wird. Dies wurde an einer Reihe von Phosphoren, deren Absorption im Gebiet von 4050 bis 6230 Å liegt, nachgewiesen. In diesem Spektralgebiet standen Interferenzfilter zur Verfügung, die in Verbindung mit einer kontinuierlich strahlenden Lichtquelle zur Anregung der Phosphore benutzt wurden. Dabei wurde, um auf energiegleiche Einstrahlung umrechnen zu können, die lineare Abhängigkeit des Photostroms von der Anregintensität geprüft und bei allen untersuchten Phosphoren erfüllt gefunden. Notwendige Schwächungen der Erregungsintensität konnten mit einem Drahtgittersatz verschiedener Maschenweite vorgenommen werden. In dem zur Verfügung stehenden spektralen Gebiet ließen sich die Zink-Cadmiumsulfide wegen ihrer günstigen Absorptionsverhältnisse am besten untersuchen. Fig. 3 a gibt an einem ZnCdSAg-Phosphor die Meßergebnisse bei verschiedenen Temperaturen wieder. Man erkennt, daß die Erregungsverteilung sich mit zunehmender Temperatur in Richtung längerer Wellenlängen verschiebt, wie es in gleicher Weise für die Absorptionskante gilt. Fig. 3 b zeigt an einem anderen ZnCdSAg-Phosphor

die Meßergebnisse bei Änderung der Feldstärke als Parameter. Hier erkennt man, daß sich die Erregungsverteilung nach längeren Wellenlängen mit abnehmender Feldstärke verschiebt.



a



b

Fig. 3a u. b. Die spektrale Erregungsverteilung der Photoleitfähigkeit an a) ZnCdSAg (Zn:Cd = 50:50) bei verschiedenen Temperaturen; b) ZnCdSAg (Zn:Cd = 30:70) bei verschiedenen Feldstärken

STERLING CHEMISTRY LIBRARY

In der Tabelle 3 sind die Maxima der Photoleitfähigkeitserregung unter Angabe des dazu gehörigen Energiewertes für alle untersuchten Phosphore angegeben. Unterstellt man, daß die Lage der Maxima etwa der Lage der Absorptionskante entspricht, so ist mit den Angaben in Tabelle 3 gleichzeitig ein Maß für die optischen Aktivierungsenergien

erhalten, die in diesem Falle mit dem energetischen Abstand der Aktivatoren vom Leitfähigkeitsband identisch ist. Daß diese Unterstellung berechtigt ist, ergab sich aus besonderen Absorptionsmessungen an denselben Phosphoren, auf die hier nur hingewiesen werden soll; diese Messungen zeigten auch die erwähnte Verschiebung der Absorptionskante nach längeren Wellenlängen bei Erhöhung der Temperatur.

Tabelle 3. *Spektrale Lage der Maxima der Photoleitfähigkeitserregung (annähernd identisch mit der optischen Aktivierungsenergie)*

Substanz	Maximum bei Wellenlänge in Å	Energie in eV
ZnCdSAg (Zn:Cd = 3:7) .	5050	2,45
ZnCdSAg (Zn:Cd = 5:5) .	4800	2,6
ZnCdSAg (Zn:Cd = 6:4) .	4550	2,7
ZnSCu	4300	2,9
ZnSAg	<4000	>3,1
ZnSMn	<4000	>3,1
CaSrSBi	4300	2,9
$BaPt(CN)_4 \cdot 4\,H_2O$	4400	2,8
$Zn_2SiO_4 \cdot SiO_2Mn$	<4000	>3,1
Abstand des Leitfähigkeitsbandes vom Valenzband (Literaturwerte zum Vergleich)		
ZnO		3,2
ZnS.		3,7
CdS.		2,4

Diskussion

Noch deutlicher als in der früheren Arbeit [3] zeigt sich im Temperaturverhalten des Photostroms der Unterschied zwischen den Rekombinationsleuchtstoffen und den Phosphoren mit gemischtem bzw. vorwiegend monomolekularem Leuchtmechanismus. Dieser Befund deutet wiederum darauf hin, daß bei letzterem die Wechselwirkung zwischen Haftstellen und Leitfähigkeitsband erheblich geringer ist. Dafür, daß jedoch überhaupt eine solche Wechselwirkung stattfindet, spricht aber die Tatsache, daß auch ZnSMn und die Zinksilikate Leitfähigkeits-Glow-Maxima zeigen, die allerdings bei erheblich niedrigeren Temperaturen liegen als die „Stufen" des Photostroms. Im Bereich dieser „Stufe" versagte wegen des dann auch schon stärker zunehmenden Dunkelstroms die Leitfähigkeits-Glow-Methode überhaupt. Man erkennt aus dem Vergleich beider Messungen, daß diese Phosphore tatsächlich einen gemischten Leuchtmechanismus besitzen, wie es die Tatsache, daß ihr Photostrom in der Mitte zwischen den Rekombinationsstrahlern (ZnSCu) und den reinen Konfigurationsstrahlern ($MgWO_4$) liegt, schon nahelegt. Man muß annehmen, daß die ersteren ein breites Haftstellenspektrum besitzen, welches bei Erhöhung der Temperatur in

immer stärkerem Maße an der Elektronennachlieferung für den Photostrom teilnimmt, während bei den letzteren nur flache Haftstellen, die möglicherweise durch Grundgitteranregung über das Leitfähigkeitsband gefüllt wurden, vorhanden sind, die bei der höheren „Stufen"-Temperatur längst entleert wurden. Für diese „Stufe" ist dann, wie wir in [*3*] schon vorschlugen, die laufende thermische Entleerung der optisch angeregten höheren Niveaus von einer bestimmten Temperatur ab über das Leitfähigkeitsband verantwortlich.

Man könnte auch annehmen, daß mit steigender Temperatur die Übergangswiderstände zwischen den Kristalliten stets abnehmen, so daß die Photoleitung deshalb monoton steigt. Dies wäre im Sinne der Überlegungen von Bube [*1*], der die Photoleitung als Oberflächeneffekt ansieht im Gegensatz zu der das ganze Volumen erfassenden Lumineszenz. Damit würde das unterschiedliche Verhalten unserer Pulvermessung und der von ihm gefundenen Wiederabnahme des Photostroms bei Temperaturen über 100° C an ZnS-Einkristallen auf die verschieden großen Phosphoroberflächen zurückzuführen sein. Man müßte aber annehmen, daß die Phosphore mit gemischtem und monomolekularem Leuchtmechanismus trotz Pulverform eine andere Oberflächenbeschaffenheit besitzen, und daß bei ihnen die Übergangswiderstände eine geringere Rolle spielen. Sicher sind Oberflächeneffekte bei den Phosphoren mit verschiedenem Leuchtmechanismus auch verschieden zu berücksichtigen, aber es fällt doch schwer einzusehen, warum sie sich in der Frage der Kontaktwiderstände so verschieden verhalten sollten. Weitere Experimente zu diesem Punkt scheinen jedoch unerläßlich, um Definitives aussagen zu können.

Die in Tabelle 1 niedergelegten thermischen Aktivierungsenergien geben, je nachdem, ob man die Phosphore als Valenz- oder Störstellenhalbleiter auffaßt, den Band—Band-Abstand oder den Abstand der Donatoren bzw. Aktivatorstörstellen vom Leitfähigkeitsband an. Der Unterschied wird im allgemeinen nicht sehr groß sein. Bemerkenswert ist, daß die thermische Aktivierungsenergie gemäß dem Franck-Condon-Prinzip etwa halb so groß ist wie die optische. Nehmen wir als Maß für die letztere die Angaben über die Maxima der Photostromerregung in der Tabelle 3 an, so zeigt sich, daß diese theoretische Voraussage tatsächlich größenordnungsmäßig bei den Phosphoren, bei denen sich beide Aktivierungsenergien messen ließen, zutrifft. Das Maximum der Photostromerregung liegt ja tatsächlich deshalb in der unmittelbaren Nähe der Absorptionskante bzw. ihrem langwelligem Ausläufer (d.h. die Elektronen entstammen weitgehend den Aktivatoren), weil bei kurzwelliger Einstrahlung der Absorptionskoeffizient so stark anwächst und die erregte Schichtdicke dann so klein ist, daß keine Photoelektronen in der ganzen Phosphorschicht erzeugt werden können.

Wir möchten dankbar darauf hinweisen, daß die Arbeit vorwiegend aus Gegenwertmitteln finanziert wurde; ferner sind wir der AUER-Gesellschaft Berlin für die Überlassung einer Anzahl von Phosphoren zu Dank verpflichtet.

Literatur

[*1*] BUBE, R.H.: Phys. Rev. **83**, 393 (1951). — [*2*] GOBRECHT, H., D. HAHN u. H.E. GUMLICH: Z. Physik **136**, 623 (1953). — [*3*] GOBRECHT, H., D. HAHN u. H.-J. KÖSEL: Z. Physik **136**, 285 (1953). — [*4*] GOBRECHT, H., D. HAHN u. H.-J. KÖSEL: Z. Physik **146**, 87 (1956). — [*5*] GUDDEN, B., u. R.W. POHL: Z. Physik **2**, 181 (1920); **4**, 206 (1921); **5**, 176 (1921). — [*6*] HERMAN, R.C., and R. HOFSTADTER: Phys. Rev. **57**, 936 (1940). — [*7*] JENSEN, H.C., and R. J. CASHMAN: Phys. Rev. **96**, 798 (1954). — [*8*] RANDALL, J.T., and M. H. F. WILKINS: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **184**, 366 (1945).

Zeitschrift für Physik, Bd. 146, S. 107—112 (1956)

Aus dem Wernerwerk für Bauelemente der Siemens & Halske AG., München

Die magnetomechanische Dehnungsschleife von Nickel

Von

M. Kornetzki

Mit 6 Figuren im Text

(Eingegangen am 18. Mai 1956)

Gezeigt werden Spannungs-Dehnungskurven eines weichen Nickelrohres bei zyklischen Schubspannungen von $\approx 0{,}05$ bis $\approx 0{,}4$ kg/mm² Spitzenwert. Die magnetomechanischen Dehnungsschleifen folgen bis zu einer Schubspannung von etwa 0,15 bis 0,2 kg/mm² dem magnetomechanischen Rayleigh-Gesetz. Die magnetomechanische „Koerzitivkraft" beträgt etwa 0,1 kg/mm²; sie ist also kleiner als die magnetostriktive Eigenspannung. Der Grund für die Abweichung kann noch nicht angegeben werden, da die Spannungs-Dehnungskurven infolge plastischen Fließens des Nickels nicht bis zur Sättigung ausgesteuert werden können. An weichem Eisen wird eine koerzitive Schubspannung von 0,25 kg/mm² gemessen, welche etwa mit der magnetostriktiven Eigenspannung übereinstimmt.

Setzt man einen ferromagnetischen Stoff einer mechanischen Zug-, Druck- oder Torsionsspannung aus, so ändern die Blochschen Wände ihre Lage und die spontane Magnetisierung ihre Richtung. Der Elastizitätsmodul und das mechanische Dämpfungsdekrement hängen daher qualitativ in ähnlicher Weise von der Amplitude der mechanischen Spannung ab wie die reziproke Permeabilität und der Hysterese-Verlustwinkel von der magnetischen Feldstärke. Aus Messungen von Förster und Köster [*7*] wurde gefolgert, daß die Dehnungs-Spannungs-Kurve eines ferromagnetischen Stoffes bei *kleinen* mechanischen Spannungen dem Rayleighschen Gesetz folgen müsse [*10*]. Dieser Schluß wurde später durch weitere Messungen des mechanischen Dämpfungsdekrements und des Elastizitäts- bzw. Schubmoduls bestätigt [*6*], [*8*], [*12*], [*14*]. Ferner ist bekannt, daß die Dehnungs-Spannungs-Kurve bei größeren zyklischen Spannungen von etwa 1 bis 2 kg/mm² Spitzenwert einen der Magnetisierungsschleife ähnlichen Verlauf aufweist, welcher nicht durch plastisches Fließen verursacht wird [*2*], [*4*]. Bisher fehlte aber der unmittelbare Beweis für das Vorhandensein der magnetomechanischen Rayleigh-Schleife durch Messung der Dehnungs-Spannungs-Schleifen bei zyklischen mechanischen Spannungen mit verschiedenen Spitzenwerten. Im folgenden werden solche Meßkurven gezeigt. Auf die theoretischen Grundlagen soll hier nicht eingegangen werden, da diese bereits früher dargestellt wurden [*1*], [*9*].

Statt der Dehnungs-Spannungs-Kurve wurde in üblicher Weise der Torsionswinkel eines Rohres in Abhängigkeit vom Drehmoment gemessen, und zwar an einem weichgeglühten Nickelrohr*. Fig. 1 zeigt einige der gemessenen Schleifen (φ ist der Schiebungswinkel, τ die

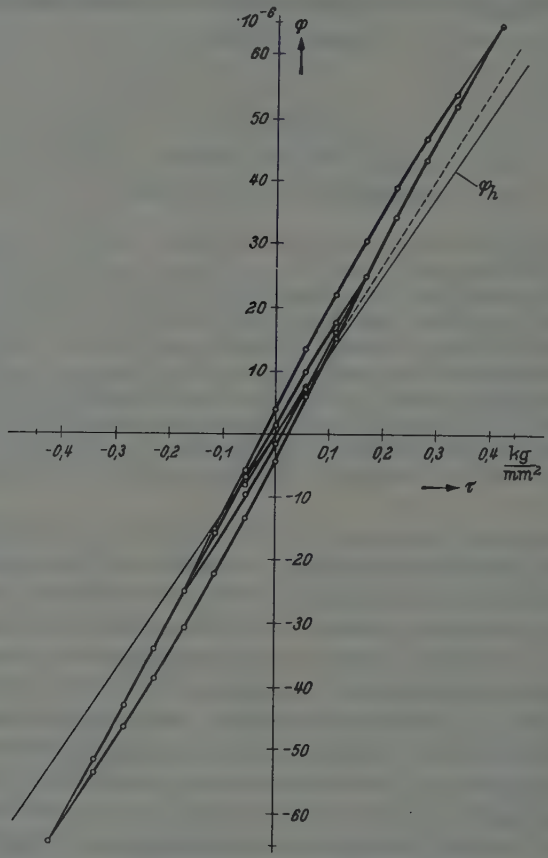


Fig. 1. Abhängigkeit der Verdrehung eines Rohres aus weichgeglühtem Nickel von der Schubspannung, punktweise aufgenommen bei zyklischen Schubspannungen mit verschiedenen Spitzenwerten. Die gestrichelte Gerade kennzeichnet die Steigung bei geringer Spannung. φ_h Kurve eines Rohres aus hartem Nickel

Schubspannung). Bei einer maximalen Schubspannung von 0,06 kg/mm² ergibt sich eine fast strichförmige Schleife und bei einer Spitzenspannung von 0,17 kg/mm² eine der Rayleigh-Schleife eines Ferromagnetikums ähnliche Lanzette; bei einer Spitzenspannung von 0,42 kg/mm² ist offen-

* Das Rohr aus Nickel mit einem geringen Manganzusatz wurde freundlicherweise von der Vacuumschmelze Hanau zur Verfügung gestellt; es hatte einen Außendurchmesser von 6 mm, einen Innendurchmesser von 5 mm und eine Länge von 1 m.

bar das magnetomechanische RAYLEIGH-Gebiet bereits überschritten, denn die Spitzen der Schleife krümmen sich bereits von der Ordinate weg.

Dem Schiebungswinkel φ entspricht in der magnetischen Analogie die Induktion B und der Schubspannung τ die magnetische Feldstärke H. Die Form der mechanischen Schleife $\varphi(\tau)$ ähnelt der Induktionsschleife $B(H)$ eines sehr harten Permanentmagneten, weil der magnetoelastische Beitrag zur Schiebung geringer ist als der normale elastische Anteil. Um dies deutlich zu machen, ist in Fig. 1 die mit φ_h bezeichnete Schiebungs-Spannungs-Kurve eines mechanisch harten Nickelrohres eingetragen, bei dem kaum noch magnetoelastische Vorgänge auftreten.

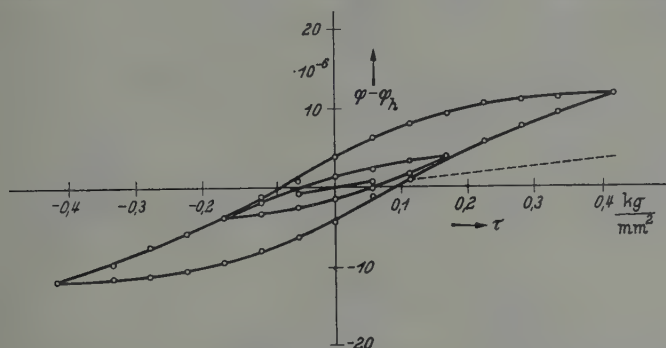


Fig. 2. Magnetomechanische Dehnungsschleifen von weichem Nickel unter Abzug des elastischen Anteils

(Diese Kurve ist kaum geöffnet; sie wurde daher nur als Strich eingetragen.) Die Differenz $\varphi - \varphi_h = \varphi - \tau/G_h$ (G_h Schubmodul des harten Nickels) entspricht dann offenbar der Magnetisierung $B - \mu_0 H$, d.h. dem magnetischen Beitrag des Stoffes (μ_0 Permeabilität des Vakuums). Die in Fig. 2 dargestellten Kurven $\varphi - \varphi_h$ in Abhängigkeit von der Schubspannung τ zeigen diesen magnetoelastischen Anteil an der Schiebung; daher tritt die Ähnlichkeit mit Magnetisierungsschleifen deutlicher hervor. Bei der Schubspannung von 0,42 kg/mm² ist die Sättigung des magnetoelastischen Effektes, die bei $\varphi - \varphi_h \approx 15 \cdot 10^{-6}$ liegen sollte, noch nicht erreicht. Es ist aber schwer, diese bei Nickel zu erreichen, weil schon vorher starke plastische Fließvorgänge einsetzen. Wie die Fig. 3 zeigt, verhält sich Eisen günstiger, denn hier kann man die Spannung soweit steigern, daß wenigstens die irreversiblen Effekte im wesentlichen gesättigt sein dürften; die magnetoelastische Schleife gleicht daher völlig einer Magnetisierungsschleife.

Der Schnittpunkt einer Schleife mit der Abszisse stellt die magnetomechanische Koerzitivkraft dar. Während der aus Fig. 1 abgelesene Wert von 0,02 kg/mm² im magnetischen Bild der Koerzitivkraft der Induktion äquivalent ist, entspricht die aus Fig. 2 abgelesene Schubspannung von 0,1 kg/mm² (Zug-Hauptspannung 0,14 kg/mm²) der

Koerzitivkraft der Magnetisierung. Tatsächlich dürften die Werte etwas größer sein, da — wie erwähnt — der magnetomechanische Effekt noch nicht gesättigt ist. Früher wurde an einem anderen Nickelrohr, das etwas weiter belastet wurde, eine koerzitive Schubspannung von 0,15 kg/mm² (Hauptspannung 0,22 kg/mm²) gemessen. Es läge nahe, die magnetomechanische Koerzitivkraft mit den inneren Spannungen im Nickel zu identifizieren; diese sind aber größer, denn schon die magnetostriktive Eigenspannung $\frac{3}{2} E \lambda_s$ (E Elastizitätsmodul, λ_s Sättigungsmagneto-

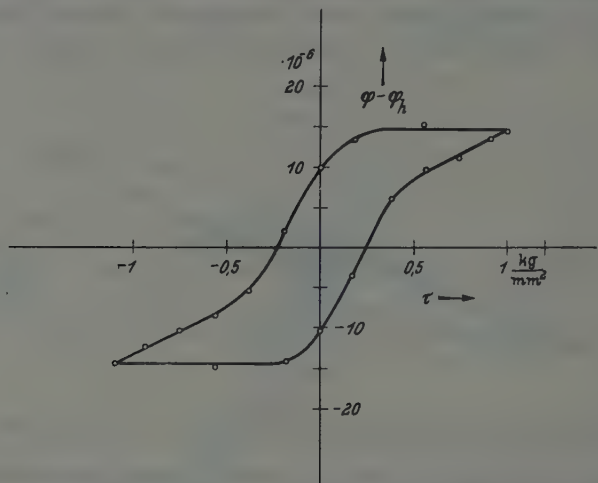


Fig. 3. Magnetomechanische Dehnungsschleife von weichem Karbonyleisen unter Abzug des elastischen Anteils [2], [4]

striktion in der Richtung leichtester Magnetisierbarkeit) beträgt etwa 0,9 kg/mm². Die Kristallenergie von etwa $5 \cdot 10^4$ erg/cm³ kann erst durch eine Zugspannung von mehr als 3 kg/mm² überwunden werden. (Daher ist die magnetomechanische Schleife bei der verwendeten Schubspannung von 0,42 kg/mm² noch nicht gesättigt.)

Eisen hat eine magnetostriktive Eigenspannung von 0,3 bis 0,6 kg/mm² (die Angaben für die Magnetostriktion in der [100]-Richtung sind sehr verschieden [3], [5]); diese paßt schon besser zu der aus Fig. 3 abgelesenen koerzitiven Schubspannung von 0,25 kg/mm² (Zug-Hauptspannung 0,35 kg/mm²).

Trägt man die Spitzenwerte der Schiebung $\hat{\varphi}$ über der Spitzenspannung $\hat{\tau}$ auf, so entsteht die in Fig. 4 dargestellte Kurve, welche der Kommutierungskurve eines ferromagnetischen Stoffes entspricht. Der Quotient $\hat{\varphi}/\hat{\tau}$ ist der reziproke Schubmodul $1/G$, welcher der magnetischen Permeabilität analog verlaufen müßte. Fig. 5 zeigt, daß $1/G$ bei geringen Spannungen linear mit der Spannung wächst. Der (der Anfangspermeabilität entsprechende) Wert bei verschwindender Amplitude

ist $1/G_a \approx 1{,}34 \cdot 10^{-4}$ mm²/kg ($G_a \approx 7500$ kg/mm²), und der (der Maximalpermeabilität entsprechende) Höchstwert $(1/G)_{\max} \approx 1{,}55$ mm²/kg ($G \approx 6500$ kg/mm²); das harte Nickel hat einen Schubmodul $G_h \approx 8000$ kg/mm². (Es ist nicht bekannt, ob diese Werte durch restliche Textur beeinflußt sind.)

Der relativen Anfangspermeabilität μ_a/μ_0 (μ_0 Vakuumpermeabilität)

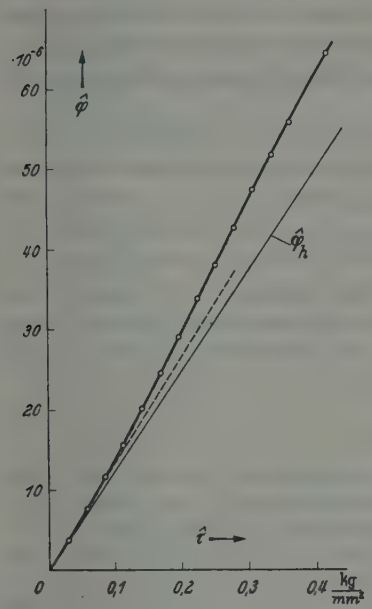


Fig. 4. Abhängigkeit der Verdrehung eines Rohres aus weichem Nickel von der Spitzen-Schubspannung („Kommutierungskurve"). φ_h Kurve eines Rohres aus hartem Nickel

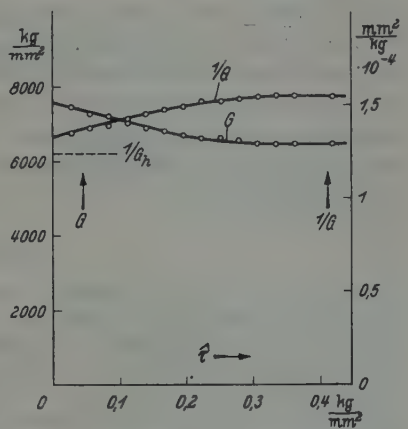


Fig. 5. Abhängigkeit des Schubmoduls und des reziproken Schubmoduls von der Spitzen-Schubspannung bei weichem Nickel. $1/G_h$ ist der an hartem Nickel gemessene Wert

analog ist der Quotient $G_h/G_a \approx 1{,}07$ ($\approx \Delta E$-Effekt) und dem Verhältnis Maximalpermeabilität zu Anfangspermeabilität der Quotient

$$\frac{(1/G)_{\max}}{1/G_a} \approx 1{,}15 .$$

Beide Werte sind geringer als bei einem Permanentmagneten von der Art des Bariumferrits. Das Verhältnis der „Suszeptibilitäten" nähert sich aber den bei magnetischen Stoffen gemessenen Werten

$$\frac{(1/G)_{\max} - 1/G_h}{1/G_a - 1/G_h} \approx 3 .$$

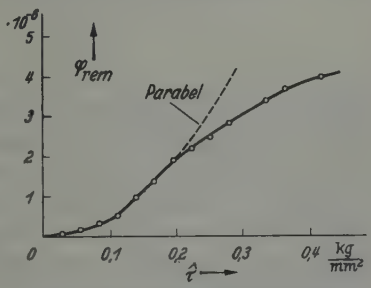


Fig. 6. Magnetomechanische Dehnungsremanenz eines Rohres aus weichem Nickel in Abhängigkeit von der Spitzen-Schubspannung

Schließlich zeigt Fig. 6, daß die remanente Schiebung der Schleifen mit wachsender Spannung zunächst quadratisch, dann aber schwächer

ansteigt. Die Grenze des magnetomechanischen RAYLEIGH-Bereiches liegt bei einer Schubspannung von etwa 0,2 kg/mm². Daß diese Grenze höher liegt als die magnetomechanische Koerzitivkraft, kann daher rühren, daß — wie erwähnt — die gemessene koerzitive Schiebung noch nicht ihren Endwert erreicht hat, oder daher, daß die in Fig. 2 dargestellten Schleifen weniger einer normalen Magnetisierungskurve, sondern mehr einer Isopermschleife ähneln.

Bei der vorhandenen Meßgenauigkeit kann nicht entschieden werden, ob der quadratische Anstieg der remanenten Schiebung besser zum Ausdruck kommt, wenn man φ_r über der Spitzenspannung $\hat{\tau}$ aufträgt oder über dem Spitzenwert $\hat{\varphi}$ der Schiebung, wie es RICHTER [*13*] getan hat. Ebenso ist noch nicht bekannt, ob der reziproke Schubmodul linear mit der Spannung $\hat{\tau}$ oder mit der Schiebung $\hat{\varphi}$ ansteigt. Im magnetischen Analogon sind beide Fälle bekannt, nämlich sowohl ein linearer Anstieg der Permeabilität mit der Feldstärke als auch ein linearer Anstieg mit der Induktion [*11*].

Literatur

[*1*] BECKER, R., u. W. DÖRING: Ferromagnetismus, S. 336 u. 365. Berlin 1939. — [*2*] BECKER, R., u. W. DÖRING: Ferromagnetismus, S. 338. Berlin 1939. — [*3*] BECKER, R., u. W. DÖRING: Ferromagnetismus, S. 283. Berlin 1939. — [*4*] BECKER, R., u. M. KORNETZKI: Z. Physik **88**, 634 (1934). — [*5*] BOZORTH, R. M.: Ferromagnetism, S. 645. Toronto-New York-London 1951. — [*6*] COCHARDT, A. W.: Trans. Amer. Soc. Mech. Engrs. **75**, A 196 (1953). — J. Appl. Phys. **25**, 91, 670 (1954). — [*7*] FÖRSTER, F., u. W. KÖSTER: Naturwiss. **25**, 436 (1937). — [*8*] KORNETZKI, M.: Ann. Phys., 6. F. **2**, 265 (1948). — [*9*] KORNETZKI, M.: Z. Physik **121**, 560 (1943). — [*10*] KORNETZKI, M.: Wiss. Veröff. Siemens-Konzern **17**, 48 (1938). — [*11*] KORNETZKI, M.: Z. angew. Phys. **8**, 127 (1956). — [*12*] OCHSENFELD, R.: Z. Physik **143**, 357, 375 (1955). — [*13*] RICHTER, G.: Ann. Phys., 5. F. **32**, 683 (1938). — [*14*] SNOEK, J. L.: Physica, Haag **8**, 745 (1941).

Zeitschrift für Physik, Bd. 146, S. 113—126 (1956)

Aus dem I. Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Stuttgart

Impulstechnische Messungen der Spin-Gitter- und der Spin-Spin-Relaxationszeiten von Protonen in wäßrigen Lösungen paramagnetischer Ionen

Von

GÜNTHER LAUKIEN und JOACHIM SCHLÜTER

Mit 7 Figuren im Text

(Eingegangen am 26. Mai 1956)

Die Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 und die Spin-Spin-Relaxationszeit T_2 von Protonen in verschieden konzentrierten Lösungen paramagnetischer Ionen wurden unabhängig voneinander und unabhängig von der Feldinhomogenität (apparative Linienbreite) gemessen. Nach der Theorie von BLOEMBERGEN, PURCELL und POUND sind in Flüssigkeiten ($\tau_c \omega \ll 1$; τ_c = Korrelationszeit der Flüssigkeit, ω = LARMOR-Frequenz der Kerne) die Relaxationszeiten T_1 und T_2 ungefähr gleichgroß ($T_1 = 1{,}01\ T_2$). Außerdem ändern sie sich umgekehrt proportional zum Quadrat der magnetischen Hüllenmomente der Ionen, zu deren Konzentration und zur Viskosität der Lösungen. Diese Beziehungen wurden experimentell geprüft und zum Teil bestätigt. Im allgemeinen stimmt der Verlauf der gemessenen T_1-Werte mit der theoretischen Voraussage überein. Ein Einfluß der Anionen konnte ausgeschlossen werden. Dagegen wurden eine Anzahl bemerkenswerter Abweichungen bei der Messung der Spin-Spin-Relaxationszeit T_2 aufgefunden. So ist T_2 stets merklich kleiner als T_1. Ferner ist bei einigen Substanzen (Fe^{+++}, Cr^{+++}) das Verhältnis T_1/T_2 konzentrationsabhängig. Zur Deutung wird angenommen, daß das besondere Relaxationsverhalten der Fe^{+++}-Lösungen auf die Bildung von Isopolybasen zurückzuführen ist. In den Chrom(III)chlorid-Lösungen hat die dort bekannte Hydratisomerie einen anomalen Verlauf von T_2 in Funktion der Konzentration zur Folge.

Grundlagen

In den Kernresonanzexperimenten befinden sich die durch ein Hochfrequenzfeld der LARMOR-Frequenz angeregten Kerne zusätzlich in mehr oder weniger starker Wechselwirkung mit anderen Kernen (dem Kernspinsystem) und mit allen übrigen Freiheitsgraden (dem Gitter) der untersuchten festen, flüssigen oder gasförmigen Probe. Diese Kopplungen lassen sich durch die Einführung zweier Zeiten, der Spin-Spin-Relaxationszeit T_2 und der Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 beschreiben [*2*]. Kerne, deren Spin $I = \frac{1}{2}$ ist, haben keine elektrischen oder magnetischen Momente höherer Ordnung (z.B. kein elektrisches Quadrupolmoment). Die Kopplungen werden also nur durch die magnetischen Felder innerhalb der Substanz verursacht. Deren Stärke nimmt zu, wenn sich in der

Substanz Träger starker magnetischer Dipolmomente befinden. So ist wohl bekannt [3], daß die Relaxationszeiten der Protonen in Wasser durch die Lösung paramagnetischer Ionen stark verkürzt werden. Insbesondere liegen zahlreiche Messungen der Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 vor, vgl. u. a. [4], [5], [6], [7]. Im folgenden wird über Messungen beider Relaxationszeiten mit dem dafür besonders geeigneten Impulsverfahren [5], [11], [14] berichtet. Mit dieser Methode können die Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 und die Spin-Spin-Relaxationszeit T_2 unabhängig voneinander und unabhängig von der Feldinhomogenität (apparative Linienbreite) bestimmt werden [15].

Die Theorie der kernmagnetischen Relaxation wurde von BLOEMBERGEN, PURCELL und POUND entwickelt [4]. Sie betrachten zunächst einen paramagnetischen Kern, der sich im Felde eines magnetischen Dipolmomentes befindet. Die zugehörigen Moleküle führen im allgemeinen eine BROWNsche Bewegung aus. Dadurch erzeugen sie am Ort des betrachteten Kernes zeitlich veränderliche magnetische Felder. Solche statistisch schwankenden Felder lassen sich durch ein magnetisches Rauschspektrum beschreiben. Dessen spektrale Intensität im Bereich sehr kleiner Frequenzen und in den Bereichen der LARMOR-Frequenz des Kernes bzw. der Summe und der Differenz dieser LARMOR-Frequenz mit der des benachbarten magnetischen Momentes bestimmt die Relaxationszeiten. Ist die Intensität über den Bereich der interessierenden Frequenzen konstant, so folgt aus der quantitativen Behandlung der genannten Autoren, daß die Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 gleich der Spin-Spin-Relaxationszeit T_2 ist. Sind die niederen Frequenzen bevorzugt, so ist T_2 kleiner als T_1. Der statistische Charakter dieses Spektrums erlaubt seine Beschreibung durch eine einzige Größe, der Korrelationszeit τ_c. Sie ist ein Maß für die Zeit, in der sich das von dem Partner stammende Feld am Ort des Kernes nach Betrag und Phase vollständig ändert. Betrachtet man spezielle Relaxationsmechanismen (z.B. die Wechselwirkung eines Protons mit dem anderen Proton im Wassermolekül oder die Wechselwirkung eines Kernes mit paramagnetischen Ionen), dann kann man deren Zeitkonstanten berechnen, wenn man die zugehörige Korrelationszeit kennt.

Im allgemeinen wird die Berechnung der Relaxationszeiten der Protonen, die in Wechselwirkung mit paramagnetischen Ionen stehen, an die Lösung angeschlossen, die man bei der Behandlung des Einflusses der Protonen benachbarter Wassermoleküle auf die Protonenrelaxationszeit erhält. Für deren Korrelationszeit gilt [4]:

$$\tau_c = r^2/12D = \pi \eta r^2 a/2kT \tag{1}$$

(D = Diffusionskonstante der Flüssigkeit, r = Abstand der Protonen, η = Viskosität der Flüssigkeit, a = Molekülradius).

Der Beitrag, den die Protonen eines einzigen Wassermoleküles zur Relaxationszeit T_1 leisten, ist dann:

$$(1/T_1)_0 = (9\gamma^4 \hbar^2/5 r^6) \cdot r^2/12D. \tag{2}$$

Schließlich hat man über die Wirkung sämtlicher Wassermoleküle zu integrieren:

$$1/T_1 = (9\gamma^4 \hbar^2 N_0/5) \int_{2a}^{\infty} (1/12D \cdot r^4) \cdot 4\pi r^2 \, dr \tag{3}$$

$$= 9\pi^2 \gamma^4 \hbar^2 \eta N_0/5 k T \tag{4}$$

(γ = gyromagnetisches Verhältnis der Protonen, N_0 = Zahl der Wassermoleküle pro cm³).

Ersetzt man das in (4) implizit stehende Quadrat des magnetischen Momentes des Protons ($\frac{3}{4}\gamma^2 \hbar^2$) durch das eines paramagnetischen Ions, dann erhält man die Gleichung, die nach Bloembergen, Purcell und Pound den Einfluß paramagnetischer Ionen auf die Relaxationszeit der Protonen beschreibt:

$$1/T_1 = 12\pi^2 \gamma^2 \eta N_{\text{ion}} \mu^2/5 k T \tag{5}*$$

(μ = magnetisches Moment des betreffenden paramagnetischen Ions).

Ferner wurde in der erwähnten Arbeit gezeigt, daß in Flüssigkeiten stets die Ungleichung:

$$\omega \tau_c \ll 1 \tag{6}$$

erfüllt ist. Daraus folgt:

$$T_1 = 1{,}01 \, T_2. \tag{7}$$

In der vorliegenden Arbeit werden die Beziehungen (5) und (7) experimentell geprüft.

Meßtechnik

Apparatur. Die Messungen wurden mit einer früher beschriebenen Apparatur ausgeführt [*14*], [*15*].

Wesentlich ist, daß die Pausen zwischen den einzelnen Impulsprogrammen sehr viel größer als die longitudinale Relaxationszeit T_1 der jeweils untersuchten Probe sind. Damit wird sichergestellt, daß sich die Substanz vor dem Beginn der Hochfrequenzeinstrahlung stets im thermischen Gleichgewicht befindet. Der zeitliche Abstand aufeinanderfolgender Impulsgruppen betrug bei den vorliegenden Messungen $3 \cdot 10^{-2}$ bis $2 \cdot 10^{-1}$ sec, wenn die Triggerung automatisch durch einen

* Eine unmittelbare Berechnung ergibt unseres Erachtens den Faktor 6/5 statt 12/5.

Sperrschwinger erfolgte. Zur Messung längerer Relaxationszeiten wurden die Impulsprogramme einzeln getastet.

Die Bandbreite des verwandten Verstärkers war ± 200 kHz, Ausschwingvorgänge im Empfänger haben daher eine Zeitkonstante von $2{,}5 \cdot 10^{-6}$ sec, damit ist die untere Grenze des Meßbereiches etwa $2 \cdot 10^{-5}$ sec. Die obere Grenze des Meßbereiches ist gleich der kleinsten horizontalen Ablenkzeit des Oszillographen. Diese betrug bei dem benutzten Gerät (Philips GM 5660) $5 \cdot 10^{-2}$ sec. Zur Messung längerer Relaxationszeiten kann die Horizontalablenkung des Kathodenstrahles durch den Vorschub der Filmkamera ersetzt werden.

Probenherstellung. Die untersuchten Substanzen wurden im analysenreinen Zustand bezogen. Die Lösungen befanden sich in Reagenzgläsern von 10 mm Außen- und 8 mm Innendurchmesser. Das Probenvolumen betrug 0,6 cm³. Die Konzentrationsabstufungen wurden durch Wägung vorgenommen, zugleich wurde die Dichte der betreffenden Lösung bestimmt. Daher kann die Konzentration sowohl durch die Zahl der paramagnetischen Ionen pro cm³ der Lösung als auch durch das Verhältnis der Zahl der paramagnetischen Ionen zur Zahl der Wassermoleküle angegeben werden. Diese Unterscheidung ist für hochkonzentrierte Proben wesentlich. Der Zusammenhang zwischen Dichte und Konzentration wurde mit bereits bekannten Werten verglichen [*13*], die Abweichungen waren kleiner als 0,25 %. Zur weiteren Kontrolle der Ausgangslösungen wurde deren Gehalt an paramagnetischen Ionen gravimetrisch bestimmt. Die aus den Dichten ermittelten Konzentrationen stimmten stets mit den aus quantitativen Analysen ermittelten überein. Diese Werte sind zuverlässiger als diejenigen, die durch Einwägen der hygroskopischen Substanzen bestimmt wurden. Der Fehler der Ausgangskonzentrationen war kleiner als 0,4 %. Bei jeder Verdünnung trat ein zusätzlicher Fehler von höchstens 0,1 % auf, so daß die schwächstkonzentrierte Lösung in einer Reihe von sieben Abstufungen einen maximalen Fehler von 1 % besaß.

Fehler bei T_1-Messungen. Zur T_1-Messung wurde das Kernspinsystem meist durch eine 180°—90°-Impulsfolge angeregt. In Resonanz verschwindet das Kernsignal nach dem zweiten Impuls genau dann, wenn der Abstand der beiden Impulse gleich $\ln 2 \cdot T_1$ ist. Ist das Impulsprogramm in Resonanz exakt justiert, dann verschwindet auch das Kernsignal nach dem ersten Impuls. Damit haben Nichtlinearitäten im Amplitudengang des Verstärkers, des Oszillographen und der Kamera auf den Meßvorgang keinen Einfluß.

Die Amplitude des Abfalles nach dem zweiten Impuls folgt aus [*15*] Gl. (7):

$$M = M_\infty \left(1 - \frac{1 - \cos\{\alpha_1 \sqrt{1 + \bar{u}^2}\}}{1 + \bar{u}^2}\, e^{-t_2/T_1}\right). \tag{8}$$

Darin sind $\bar{u} = (H - \omega_0/\gamma)/H_1$ der mittlere relative Resonanzabstand, α_1 der Drehwinkel des ersten Impulses, α_3 der Drehwinkel des zweiten Impulses, t_2 der Abstand der beiden Impulse und $M_\infty = M(t_2 = \infty)$.

Die Apparatur wird so justiert, daß M verschwindet, es gilt also die Gleichung

$$0 = 1 - \frac{e^{-t_2/T_1}}{1 + \bar{u}^2} \left(1 - \cos\left(\alpha_1 \sqrt{1 + \bar{u}^2}\right)\right). \tag{9}$$

Deren Auflösung nach t_2 liefert für den Impulsabstand:

$$t_2/T_1 = \ln\left(1 - \cos\left(\alpha_1 \sqrt{1 + \bar{u}^2}\right) - \ln\left(1 + \bar{u}^2\right). \tag{10}$$

Entwickelt man diese Gleichung um $\alpha_1 = \pi$ und $\bar{u} = 0$ in eine Potenzreihe nach $\Delta\alpha_1 = \pi - \alpha_1$ und $\bar{u}$, so erhält man:

$$t_2/T_1 = \ln 2 - 2\bar{u}^2/2! - 2\,(\Delta\alpha_1)^2/2! - . \tag{11}$$

Eine Fehljustierung ergibt also ein um

$$\Delta T_1/T_1 = \left[\left\{\bar{u}^2 + (\Delta\alpha_1)^2\right\}/\ln 2\right] \cdot 100\,\% \text{ zu kleines } T_1. \tag{12}$$

Aus (12) und der Definition $\bar{u} = (H - \omega_0/\gamma)/H_1$ folgt unmittelbar, daß es zweckmäßig ist, mit großer Hochfrequenzfeldstärke zu arbeiten. H_1 war bei den folgenden Messungen 3 Gß. Praktisch läßt sich die Resonanzstelle auf $\pm 0{,}5$ Gß genau justieren. Dem entspricht [vgl. (12)] ein Fehler von maximal 4%. Die Impulsbreite konnte auf $\pm 5\,\%$ genau eingestellt werden, der entsprechende Fehler ist gemäß (12) 2%. Eine eventuelle zeitliche Instabilität der zu justierenden Parameter liefert kaum weitere Fehler, da die Apparatur vor jeder Messung neu eingestellt wurde. Bei der Auswertung der Aufnahmen ergab sich durch das Verhältnis Strichbreite (0,02 cm) zur Bildbreite (2 cm) ein Fehler von 1%. Die Eichung der Zeitachse wird als fehlerfrei angesehen, da sie mit Hilfe der Normalfrequenzen einer Quarzuhr vorgenommen wurde. Insgesamt kann eine einzelne T_1-Messung um 7% falsch sein, daraus erklären sich, die mittleren Fehlerquadrate von maximal 5%, die sich bei viermaliger Wiederholung einer Messung ergaben.

Fehler bei T_2-Messungen. Der exponentielle Verlauf der Umhüllenden einer Folge von sog. Kernspinechos ist unabhängig von möglichen Justierfehlern [*15*], wenn diese selbst innerhalb einer Meßreihe konstant bleiben. Die angegebenen Fehler sind daher eine Folge der zeitlichen Schwankungen des Magnetfeldes, der Hochfrequenzamplitude und der Impulsbreite im Verlauf einer Aufnahmenserie. Diese Streuungen wurden einmal durch die graphische Auswertung der 5 bis 7 Meßpunkte auf einer Umhüllenden und andererseits durch die 4 bis 6malige Wiederholung der einzelnen Aufnahmen ausgemittelt. Das mittlere Fehlerquadrat war bei T_2-Messungen nicht größer als 3%.

Ergebnisse

Untersucht wurden Wasserproben, in denen Salze der Elemente der ersten Übergangsgruppe gelöst waren. Der Paramagnetismus dieser Ionen wird verursacht durch die nicht abgeschlossenen $3d$-Schalen. Alle Messungen wurden bei einer Frequenz von $27{,}32 \pm 0{,}02$ MHz und bei einer Temperatur von $25°\,C \pm 1°\,C$ ausgeführt.

Cu^{++}-Ionen. Fig. 1 zeigt die Messungen der Relaxationszeiten T_1 und T_2 der Protonen in wäßrigen Lösungen von Kupfer(II)chlorid. Die Fig. 1

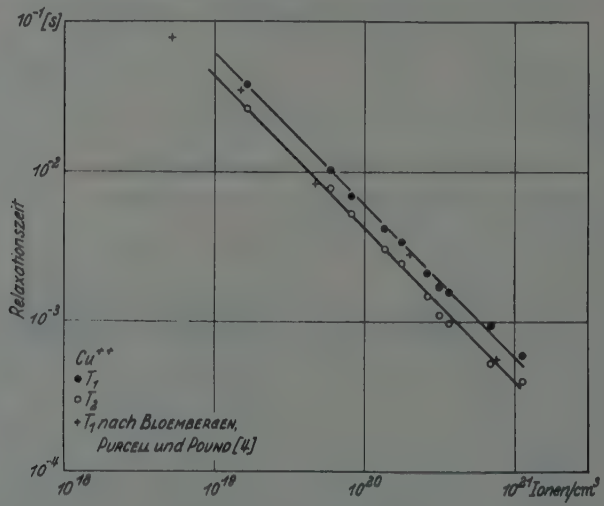


Fig. 1. Relaxationszeiten T_1 und T_2 der Protonen in wäßrigen Lösungen von Cu^{++}-Ionen. Frequenz: 27,3 MHz ≙ 6410 Gß; Temperatur 25° C

enthält auch die Meßwerte von BLOEMBERGEN, PURCELL und POUND [4]. Es wurde der Konzentrationsbereich von $1{,}64 \cdot 10^{19}$ bis $1{,}10 \cdot 10^{21}$ Ionen/cm³ untersucht. Dies entspricht einer molaren Konzentration von $2{,}72 \cdot 10^{-2}$ bis 1,82 Mol/Liter oder einem Verhältnis der Zahl der paramagnetischen Ionen zur Zahl der Wassermoleküle von $4{,}90 \cdot 10^{-4}$ bis $3{,}53 \cdot 10^{-2}$. Beide Meßwertreihen lassen sich in dem doppellogarithmischen Maßstab der Abbildung durch Geraden verbinden, deren Neigung 45° beträgt. Die maximale Abweichung der Meßpunkte von den entsprechenden Geraden beträgt 11%. Dies liegt außerhalb der Fehlergrenzen. Solche Abweichungen findet man nur bei Konzentrationen größer als $3 \cdot 10^{20}$ Ionen/cm³. Bemerkenswert ist, daß für kleinere Konzentrationen stets $T_1 = 1{,}4\, T_2$ ist, für $N > 3 \cdot 10^{20}$ wird das Verhältnis T_1/T_2 offenbar etwas größer. Die aus der erwähnten Arbeit [4] zitierten Messungen wurden auch bei kleineren Konzentrationen durchgeführt. Die Streuung dieser Werte ist größer, der Betrag von T_1 ist ungefähr um den Faktor 1,2 kleiner als bei uns.

Ni^{++}-Ionen. Zweiwertiges Nickel wurde als Sulfat, Nitrat und Chlorid gelöst. Am Beispiel dieses Ions wurde überprüft, ob die Anionen Einfluß auf die Relaxationszeiten haben. Die Konzentrationen (Fig. 2) erstreckten sich über einen Bereich von $1{,}40 \cdot 10^{19}$ bis $2{,}76 \cdot 10^{21}$ Ionen/cm³ ($4{,}18 \cdot 10^{-4}$ bis $5{,}76 \cdot 10^{-2}$ paramagnetische Ionen/H_2O-Molekül). Systematische Abweichungen, die dem Einfluß eines bestimmten Anions zuzuschreiben wären, konnten innerhalb der Meßgenauigkeit nicht beobachtet werden. Auch in diesem Fall ist T_1 stets größer als T_2, und zwar wurde $T_1 = 1{,}3\ T_2$ gefunden.

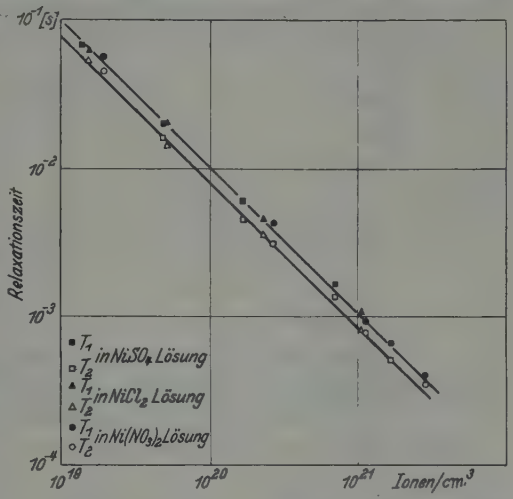


Fig. 2. Relaxationszeiten T_1 und T_2 der Protonen in wäßrigen Lösungen von Nickelchlorid, Nickelsulfat und Nickelnitrat. Frequenz: 27,3 MHz ≙ 6410 Gß; Temperatur 25° C

Co^{++}-Ionen. Fig. 3 gibt die Messungen der Relaxationszeiten in wäßrigen Lösungen von Kobalt(II)-chlorid wieder. Der Konzentrationsbereich ($8{,}44 \times 10^{19}$ bis $1{,}52 \cdot 10^{21}$ Ionen/cm bzw. $2{,}51 \cdot 10^{-3}$ bis $4{,}94 \times 10^{-2}$ Ionen/H_2O-Molekül) ist verhältnismäßig klein, ein Vergleich mit den anderen Figuren zeigt, daß das Geradenpaar am weitesten nach oben, zu längeren Relaxationszeiten hin verschoben ist. Die Neigung der die Meßpunkte verbindenden Geraden ist etwas größer als 45°, so daß im untersuchten Konzentrationsbereich $1/T_1 \sim N^{1{,}03}$ ist. T_2 ist um den Faktor 1,4 kleiner als T_1.

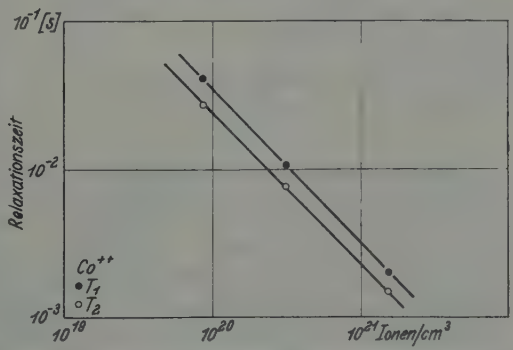


Fig. 3. Relaxationszeiten T_1 und T_2 der Protonen in wäßrigen Lösungen von Kobaltchlorid. Frequenz: 27,3 MHz ≙ 6410 Gß; Temperatur 25° C

Mn^{++}-Ionen. In Fig. 4 sind die gemessenen Relaxationszeiten in wäßrigen Mangan(II)chlorid-Lösungen wiedergegeben. Der Konzentrationsbereich erstreckt sich von $1{,}31 \cdot 10^{17}$ bis $2{,}34 \cdot 10^{20}$ Ionen/cm³ ($3{,}93 \cdot 10^{-7}$ bis $7{,}04 \cdot 10^{-3}$ Ionen/H_2O-Molekül). Die Meßpunkte weichen

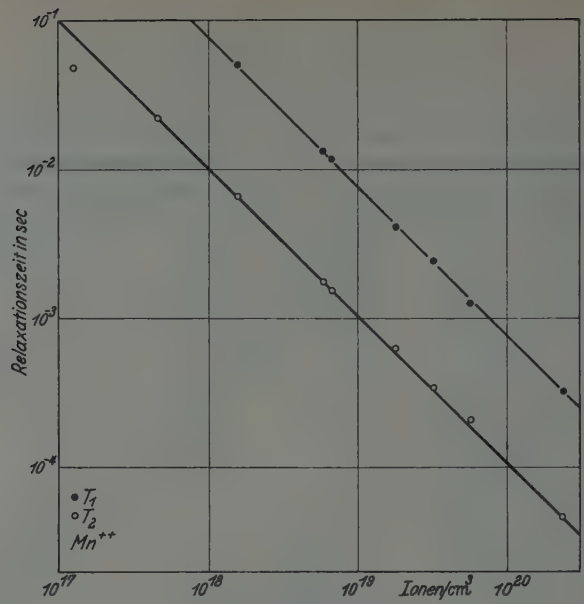


Fig. 4. Relaxationszeiten T_1 und T_2 der Protonen in wäßrigen Lösungen von Manganchlorid. Frequenz: 27,3 MHz ≙ 6410 Gß; Temperatur 25° C

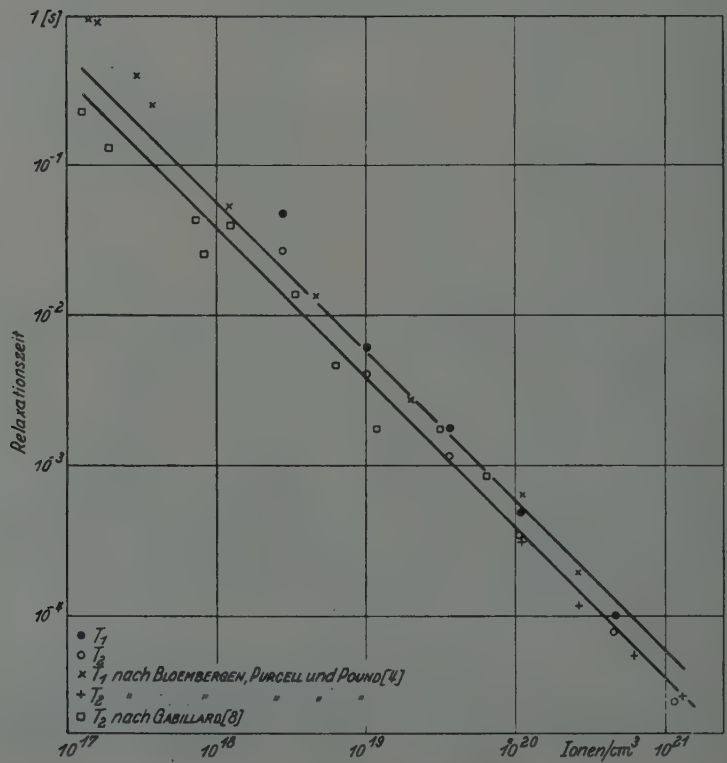


Fig. 5. Relaxationszeiten T_1 und T_2 der Protonen in wäßrigen Lösungen von Fe^{+++}-Ionen. Frequenz: 27,3 MHz ≙ 6410 Gß; Temperatur 25° C

nur wenig von den verbindenden Geraden ab. Lediglich die T_2-Messung beim kleinsten Konzentrationswert erscheint zu kurz, hier ist jedoch zu beachten, daß die Genauigkeit der Messungen stark abnimmt, wenn die Relaxationszeiten die maximale horizontale Ablenkzeit des Oszillographen überschreiten. Die Spin-Spin-Relaxationszeit T_2 ist um den auffallend hohen Faktor 7,1 kleiner* als die Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1.

Fe^{+++}-Ionen. Fig. 5 stellt die Meßergebnisse in Eisen(III)nitrat-Lösung dar. Der Meßbereich erstreckt sich von $2{,}69 \cdot 10^{18}$ bis $1{,}18 \cdot 10^{21}$ Ionen/cm³ ($8{,}04 \cdot 10^{-5}$ bis $4{,}26 \cdot 10^{-2}$ Ionen/H_2O-Molekül). Zum Vergleich wurden bereits vorliegende Messungen von BLOEMBERGEN, PURCELL und POUND [*4*] und von GABILLARD [*8*] eingezeichnet. Weitere Meßwerte wurden von HAHN [*11*], CHIAROTTI und GIULOTTO [*6*] und von GVOZDOVER und IEWSKAIA [*10*] angegeben. BLOEMBERGEN, PURCELL und POUND haben mit dem Verfahren der Resonanzabsorption nur sehr kurze Spin-Spin-Relaxationszeiten gemessen. Die Streuungen sind bei dem von GABILLARD angewandten Verfahren des nichtadiabatischen Resonanzdurchgangs größer. Das Verhältnis T_1/T_2 beträgt 1,6. Bei niederen Konzentrationen gaben BLOEMBERGEN, PURCELL und POUND eine nicht erklärte Abweichung der Relaxationszeit T_1 nach längeren Zeiten hin an. Wir bemerkten diese Abweichungen für beide Relaxationszeiten bei einer um den Faktor 10 größeren Konzentration und fanden, daß diese anomale Konzentrations-Abhängigkeit des T_1- und des T_2-Verlaufes bei einer um so größeren Konzentration auftritt, je länger die Zeit zwischen der Herstellung der Proben und deren Messung ist.

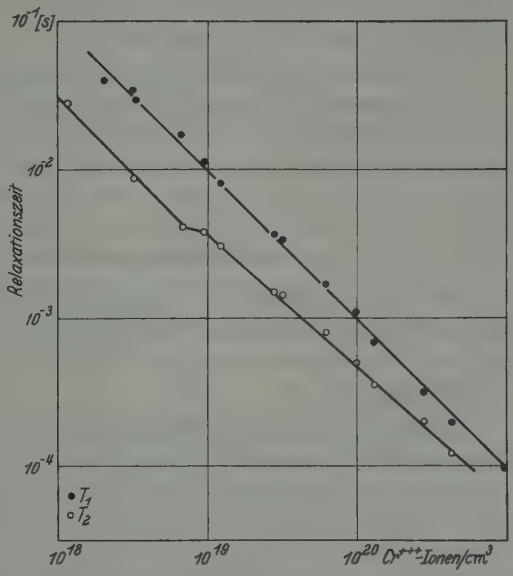


Fig. 6. Relaxationszeiten T_1 und T_2 der Protonen in wäßrigen Lösungen von Cr(III)chlorid. Frequenz: 27,3 MHz ≙ 6410 Gß; Temperatur 25° C

Cr^{+++}-Ionen. Fig. 6 zeigt die in Chrom(III)chlorid-Lösung gemessenen Relaxationszeiten. Der Konzentrationsbereich erstreckt sich von

* Dies bestätigt Beobachtungen von J. R. ZIMMERMAN [*16*].

$1{,}14 \cdot 10^{18}$ bis $9{,}54 \cdot 10^{20}$ Ionen/cm³ ($2{,}06 \cdot 10^{-5}$ bis $3{,}52 \cdot 10^{-2}$ Ionen/H_2O-Molekül). Die T_1-Meßpunkte lassen sich wieder durch eine Gerade der Steigung 45° verbinden. Auffällig ist jedoch das Verhalten der Spin-Spin-Relaxationszeit T_2, die sich mit abnehmender Konzentration immer mehr von T_1 unterscheidet. Das Verhältnis T_1/T_2 nimmt von 1,6 bei $N = 9{,}54 \cdot 10^{20}$ Ionen/cm³ bis zu dem relativ großen Wert 3,6 bei $N = 3{,}16 \cdot 10^{18}$ Ionen/cm³ zu. Bei $8 \cdot 10^{19}$ Ionen/cm³ ist eine Unstetigkeit im Kurvenverlauf zu beobachten.

Gd^{+++}-Ionen. Als Vertreter der Seltenen Erden wurde der Einfluß von Gadolinium(III)nitrat auf die Relaxationszeit der Protonen in Wasser untersucht. In einer Lösung von $4{,}51 \cdot 10^{17}$ Ionen/cm³ ergab sich $T_1 = 4{,}64 \cdot 10^{-2}$ sec und $T_2 = 1{,}88 \cdot 10^{-2}$ sec. Das Verhältnis T_1/T_2 ist 2,5.

Zur Deutung der Beobachtungen

Die lineare Abnahme der Relaxationszeiten mit der Konzentration der zugefügten paramagnetischen Ionen wurde in fast allen Fällen bestätigt. Ausnahmen weisen auf chemische Veränderungen innerhalb der Probe hin.

Effektives magnetisches Moment der Ionen. Nach (5) sind die Relaxationszeiten umgekehrt proportional zum Quadrat des magnetischen Momentes der paramagnetischen Ionen. CONGER und SELWOOD [*6*] haben jedoch gezeigt, daß das aus kernmagnetischen Untersuchungen folgende effektive magnetische Moment μ_{eff} nur dann den aus Suszeptibilitätsmessungen [*9*] bestimmten Betrag erreicht, wenn sich das Ion in einem Zustand mit fehlendem (z. B. Mn^{++} oder Gd^{+++} in *S*-Zuständen) oder vernachlässigbarem (z. B. Cr^{+++}) Bahndrehimpuls befindet. Stärkere Bahnkomponenten (z. B. bei Co^{++} oder Ni^{++}) verbreitern das Spektrum des magnetischen Rauschens nach höheren Frequenzen hin, diese sind aber bei den Relaxationsvorgängen unwirksam. In der Tabelle 1 sind die Werte für μ_{eff} nach Messungen von BLOEMBERGEN, PURCELL und POUND, von CONGER und SELWOOD und von uns zusammengestellt. Sie stimmen ungefähr überein. In der letzten Spalte wurde μ_{eff} direkt aus der (nicht korrigierten; vgl. Fußnote auf S. 115) Gl. (5) berechnet. In den übrigen Spalten stehen Relativwerte, bezogen auf Cu^{++}, dessen magnetisches Moment gleich zwei BOHRschen Magnetonen gesetzt wurde.

Einfluß der Anionen. Ionen haben nur dann ein magnetisches Moment, wenn sie innere nicht abgeschlossene Schalen besitzen. Die Schalen der Anionen Cl^-, SO_4^{--} und NO_3^- sind vollständig abgeschlossen ($^1S_0$-Zustände). Es ist daher theoretisch nicht zu erwarten, daß die Relaxationszeiten von der Art des gelösten Anions abhängen. Die

Tabelle 1. *Magnetische Momente der untersuchten paramagnetischen Ionen*

Ion	μ (aus Suszeptibilitätsmessungen [*14*])	μ_{eff} (Relativwerte* nach Bloembergen, Purcell und Pound [*3*])	μ_{eff} (Relativwerte* nach Conger und Selwood [*4*])	μ_{eff} (Relativwerte* nach unseren Messungen)	μ_{eff} (Absolutwerte, berechnet gemäß (5) nach unseren Messungen)
Fe^{+++} . .	5,6	5,5	5,6**	6,3	7,3
Cr^{+++} . .	3,8	4,1	4,8	5,0	5,7
Mn^{++} . .	5,9	—	6,1**	5,1	5,9
Cu^{++} . .	2,0	2,0	2,0	2,0	2,2
Ni^{++} . .	3,1	1,8	1,4	1,6	1,8
Co^{++} . .	5,0	1,1	0,89	0,86	0,96
Gd^{+++} .	7,9	—	10,8	10,8	12,2

experimentelle Bestätigung findet sich in Fig. 2. Außerhalb der Fehlergrenzen liegende Abweichungen dieser Messungen voneinander sind bei Konzentrationen kleiner als 10^{21} Ionen/cm³ nicht zu bemerken. Die oberhalb dieser Konzentrationsgrenze beobachteten kann man aber auch auf Unterschiede in der Viskosität und im Dissoziationsgrad der untersuchten Lösung zurückführen.

Viskositätsabhängigkeit. Nach (5) verhalten sich die Relaxationszeiten zur Viskosität umgekehrt proportional. Niedrigkonzentrierte Lösungen haben praktisch die gleiche Viskosität wie reines Wasser. Erst bei Konzentrationen von ungefähr 10^{20} Ionen/cm³ steigt die Viskosität der Lösungen, bezogen auf Wasser, auf den Wert 1,04 an und nimmt dann fast linear mit der Konzentration zu. Bei 10^{21} ist sie etwa 25% größer geworden [*13*]. In diesem Bereich müßten also die Meßpunkte in den Fig. 1—6 (rechts unten) von den 45°-Geraden deutlich abweichen. Dies wurde nicht beobachtet. Nur bei Eisen(III)- und bei Kobalt(II)-Lösungen (Fig. 5 bzw. 3) ist ein steilerer Verlauf der Kurven zu bemerken. Die Unterschiede sind aber wesentlich geringer als bei strenger Gültigkeit von (5) zu erwarten wäre. Wir nehmen an, daß in diesem Bereich die verhältnismäßig große Dichte der paramagnetischen Ionen die Verlängerung der Korrelationszeiten kompensiert. Bei der Integration [Gl. (3)] über die Wirkung sämtlicher Ionen wird vorausgesetzt, daß die einzelnen Beiträge voneinander unabhängig sind. Dies ist sicher der Fall, wenn sich im Integrationsgebiet der Gl. (3) nur ein Ion befindet. Erstreckt man das Integral über eine Kugel vom Radius R, so verhält sich deren Anteil zu dem eines unendlich großen Integrationsgebietes wie

$$\int_{2a}^{R} (1/r^2)\, dr \Big/ \int_{2a}^{\infty} (1/r^2)\, dr = 1 - 20a/R. \tag{13}$$

* Die Relativwerte beziehen sich auf Cu^{++}, dessen magnetisches Moment gleich zwei Bohrschen Magnetonen gesetzt wird.

** Diese Werte müssen unseres Erachtens vertauscht werden.

Trägt diese Kugel 90% zum Integral bei, so folgt:

$$R = 2a/0{,}1 = 20a. \tag{14}$$

Wenn sich nur ein Ion in dieser Kugel befinden soll, dann sind in einem cm^3 der Lösung enthalten:

$$3/4\pi R^3 = 3/4\pi\,(20a)^3 = 0{,}6 \cdot 10^{20}\ \text{Ionen/cm}^3\text{:}\ (a = 0{,}8 \cdot 10^{-8}\ \text{cm}). \tag{15}$$

Ist also die Ionenkonzentration $N \geqq 1{,}2 \cdot 10^{20}$ Ionen/cm^3, so befindet sich jedes Proton in enger Kopplung mit mindestens zwei Ionen. Deren Felder werden sich gegenseitig stören. Die damit notwendig werdenden Korrekturen an (5) kompensieren also offenbar den Viskositätseinfluß, der ebenfalls bei dieser Konzentration einsetzt.

Bildung von Isopolybasen als Ursache der nichtlinearen Abhängigkeit beider Relaxationszeiten von der Fe^{+++}-Konzentration. Den erwähnten zeitabhängigen anomalen Anstieg bei niederkonzentrierten Eisen(III)-Lösungen (Fig. 5) ordnen wir einer Hydrolyse nach der Reaktionsgleichung

$$Fe^{+++} + 3\,H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_3 + 3\,H^+ \tag{16}$$

zu. Diese Hydrolyse verläuft über die Zwischenbildung höhermolekularer Gebilde der Summenformel $(FeOOH)_x$, sog. Isopolybasen, die zunächst kolloidal verteilt bleiben [*12*]. Die Häufung von Fe-Ionen verkleinert die Zahl der Protonen, die sich in den Feldern der paramagnetischen Ionen befinden. Bei schwachkonzentrierten Lösungen liegt nun das Gleichgewicht vollständig auf der rechten Seite der Gl. (16), daher wird hier die erwähnte Abweichung beobachtet. Die Bildung von Isopolybasen verläuft um so schneller, je geringer die Fe-Konzentration ist, dies läßt sich unmittelbar an der zunehmenden Färbung beobachten. Wir nehmen an, daß die Zeit zwischen der Herstellung der Lösungen und der Messung bei uns länger als bei den Untersuchungen von BLOEMBERGEN, PURCELL und POUND war, so daß wir den Einfluß der Isopolybasen bei Lösungen bemerkten, die zehnmal stärker konzentriert waren.

Hydratisomerie als Ursache der nichtlinearen Abhängigkeit der Spin-Spin-Relaxationszeit von der Cr^{+++}-Konzentration. Fig. 6 zeigt die beobachtete Nichtlinearität des T_2-Verlaufes in Chromchlorid-Lösung. Wir deuten dies als Einfluß der in diesen Lösungen vorliegenden Hydratisomerie: Chrom(III)chlorid bildet drei Aquokomplexe: Die dunkelgrüngefärbten bestehen aus $[Cr(H_2O)_4Cl_2]^+$-Ionen, die hellgrünen aus $[Cr(H_2O)_5Cl]^{++}$-Ionen und die violetten aus $[Cr(H_2O)_6]^{+++}$-Ionen. Das Reaktionsgleichgewicht

$$\underset{\text{(violett)}}{[Cr(H_2O)_6]^{+++}} + 2\,Cl^- \rightleftharpoons \underset{\text{(hellgrün)}}{[Cr(H_2O)_5Cl]^{++}} + H_2O + Cl^-$$
$$\rightleftharpoons \underset{\text{(dunkelgrün)}}{[Cr(H_2O)_4Cl_2]^+} + 2\,H_2O$$

ist konzentrationsabhängig. Erhöht man den Chromchloridgehalt, dann verschiebt es sich immer mehr auf die rechte Seite. In Fig. 7 sind Messungen von BJERRUM [1] wiedergegeben, der die prozentuale Verteilung der einzelnen Komplexe als Funktion der gesamten Cr^{+++}-Ionenkonzentration bestimmt hat. Für kleine Konzentrationen ($N < 8 \cdot 10^{18}$ Ionen/cm³) liegt praktisch nur die violette Modifikation vor. Ein Vergleich mit Fig. 7 zeigt, daß in diesem Bereich das Verhältnis T_1/T_2 konstant bleibt. Es liegt hier offenbar ein konzentrationsunabhängiger Relaxationsmechanismus vor. Mit der Bildung der wasserärmeren Komplexe wird das Verhältnis T_1/T_2 kleiner. Die Annahme, daß die grünen Chromionen weniger zur Verkürzung der Spin-Spin-Relaxationszeit T_2 beitragen als die violetten, führt zu Widersprüchen. Wenn im Grenzfall die ersteren überhaupt nicht an der Relaxation beteiligt sind, ist die Relaxationszeit umgekehrt proportional zur Konzentration der violetten Ionen. Die Gesamtionenkonzentration muß dann mit dem relativen Anteil der violetten Komponente multipliziert werden. Dieser beträgt bei $N = 6 \cdot 10^{20}$ Ionen/cm³ 15%, man kann also damit nicht das Abweichen um 100% vom streng linearen Verlauf der T_2-Kurve erklären. Die doch sicher vorhandene Wirkung der grünen Komplexe auf die Relaxationszeit T_2 macht eine solche Deutung noch weniger plausibel. Es bieten sich zwei Auswege an: a) Die angegebene relative Verteilung der Aquokomplexe ist falsch, und zwar können einmal die in der Literatur angegebenen Werte unrichtig sein und zum anderen waren möglicherweise unsere Lösungen noch nicht im chemischen Gleichgewicht (in Fig. 6 sind nur Meßwerte von solchen Lösungen eingetragen, die mindestens 20 Tage alt waren). b) Weiter ist eventuell für die Verkürzung von T_2 nicht die Zahl der Ionen einer Komponente maßgebend, sondern die Zahl der Umwandlungen zwischen den einzelnen Aquokomplexen pro Zeiteinheit.

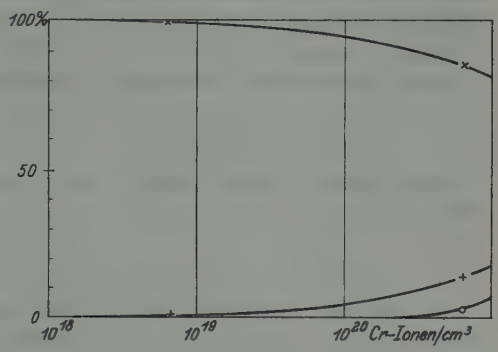


Fig. 7.
Verlauf des Reaktionsgleichgewichtes zwischen $[Cr(H_2O)_6]^{+++}$-Ionen (×), $[Cr(H_2O)_5Cl]^{++}$-Ionen(+) und $[Cr(H_2O)_4Cl_2]^{+}$-Ionen (0) in Funktion der Konzentration nach BJERRUM [1]

Zur Deutung der Ungleichheit beider Relaxationszeiten. Die Messungen ergaben, daß in wäßrigen Lösungen paramagnetischer Ionen T_2 stets kleiner als T_1 ist (s. Tabelle 2). Dies steht im Widerspruch zu (7). Die Beobachtungen in Chromchlorid-Lösungen weisen darauf hin, daß die Ursache hierzu vor allem in den Vorgängen in der Hydrathülle der

Tabelle 2. *T_1/T_2 der Protonen in Lösungen paramagnetischer Ionen*

Ion	Fe^{+++}	Cr^{+++}	Mn^{++}	Cu^{++}	Ni^{++}	Co^{++}	Gd^{+++}
T_1/T_2	1,6	1,6—3,7	7,1	1,4	1,3	1,4	2,5

paramagnetischen Ionen zu suchen ist. Es ist weiter zu beachten, daß die in der vorliegenden Theorie [*4*] angegebenen Gln. (5) und (7) nur den Charakter einer Näherung haben. Bekanntlich erhielt man (5) durch eine Umformung des Ausdruckes, der die Wirkung der Protonen benachbarter Wassermoleküle beschrieb. Dabei wurde nicht berücksichtigt, daß die Relaxationszeiten auch eine Funktion der spektralen Intensität des magnetischen Rauschens im Bereich der LARMOR-Frequenzen der paramagnetischen Ionen sind. Es erscheint angebracht, die Theorie in dieser Richtung zu erweitern und dabei die Vorgänge in der Hydrathülle besonders zu beachten.

Herrn Professor Dr. H.O. KNESER danken wir für die Förderung unserer Arbeit und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die zur Verfügung gestellten Mittel.

Literatur

[*1*] BJERRUM, N.: Z. phys. Chem. **59**, 581 (1907). — [*2*] BLOCH, F.: Phys. Rev. **70**, 460 (1946). — [*3*] BLOCH, F., W.W. HANSEN and M. PACKARD: Phys. Rev. **70**, 474 (1946). — [*4*] BLOEMBERGEN, N., E.M. PURCELL and R.V. POUND: Phys. Rev. **73**, 679 (1948). — [*5*] CARR, H.Y., and E.M. PURCELL: Phys. Rev. **94**, 630 (1954). — [*6*] CHIAROTTI, G., L. GIULOTTO: Nuovo Cim. **10**, 54 (1953). — [*7*] CONGER, R.L., and P.W. SELWOOD: J. Chem. Phys. **20**, 383 (1952). — [*8*] GABILLARD, R.: Rev. Sci. Paris **90**, 307 (1952). — [*9*] GORTER, G.J.: Paramagnetic Relaxation, S. 14 u. 15. New York: Elsevier Publishing Comp. 1947. — [*10*] GVOZDOVER, S.D., N.M. IEVSKAIA: J. exp. theor. Phys. USSR. **29**, 227 (1955). — [*11*] HAHN, E.L.: Phys. Rev. **80**, 580 (1950). — [*12*] HOLLEMAN-WIBERG: Anorganische Chemie, 30. Aufl. Berlin: W. De Gruyter 1952. — [*13*] LANDOLT-BOERNSTEIN: Physikalisch-Chemische Tabellen, 4. Aufl. — [*14*] LAUKIEN, G.: Z. Naturforsch. **11a**, 222 (1956). — [*15*] LAUKIEN, G.: Z. Naturforsch. **11a**, 266 (1956). — [*16*] ZIMMERMANN, J.R.: Chem. Phys. **22**, 950 (1954).

Zeitschrift für Physik, Bd. 146, S. 127—168 (1956)

Aus dem Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft Berlin

Röntgenstrahlung anomaler Schwächung im Falle Braggscher Reflexion*

Von

Herbert Wagner

Mit 10 Figuren im Text

(Eingegangen am 24. Februar 1956)

Es wird eine planparallele, röntgenoptisch ideale Kristallplatte im Bragg-Fall der Interferenz theoretisch untersucht. Im Unterschied zu der Betrachtungsweise P. P. Ewalds, der eine seitlich unendlich ausgedehnt ins Gitter einfallende Welle voraussetzt, wird hier angenommen, die Welle sei seitlich engbegrenzt. Als Folge der nunmehr geänderten Randbedingungen an der Eintrittsfläche wird die Strahlung zwischen den Plattenbegrenzungen hin und her reflektiert. In einem Teil des Interferenzbereichs unterliegt die Strahlung anomal schwacher Absorption. Nach Umrechnung des auf die Plattennormale bezogenen Absorptionskoeffizienten auf den Strahlweg läßt sich die Energieverteilung im Kristallinnern und an den Austrittsflächen, unter der dem Experiment angepaßten Annahme eines schwach divergent ins Gitter einfallenden Röntgenstrahlbündels, berechnen. In Übereinstimmung mit dem Experiment ergibt die Rechnung den kontinuierlichen Übergang in der Intensität der durchgehenden Strahlung beim Wechsel vom Laue- zum Bragg-Fall.

(Ausführliche Zusammenfassung am Schluß der Arbeit.)

I. Einleitung

Die Untersuchungen G. Borrmanns über anomale Absorption von Röntgenstrahlung an einem röntgenoptisch idealen Kalkspatgitter zeigten für den Reflex (222) einen kontinuierlichen Übergang in der Intensität des durchgehenden Strahls beim Wechsel vom Laue- zum Bragg-Fall [*2*]. Die damit erwiesene Existenz eines *durchgehenden, übernormal durchdringenden Strahls* auch im Bragg-Fall gab Veranlassung zu vorliegender Arbeit. Diese Versuche und die meisten anderen experimentellen und theoretischen Arbeiten (Brogren [*8*], Kohler [*11*], Zachariasen [*18*]) über das dynamische Verhalten von Röntgenstrahlung in Kristallen behandeln die Zuordnung zwischen Strahlenein- und -austrittsstelle nicht. Man interessiert sich dort allein für die Stärke der das Gitter verlassenden Interferenzstrahlung im Vergleich zur einfallenden Primärstrahlung. Andere Versuche G. Borrmanns [*1, 3, 4, 5*] am Kalkspat im Laue-Fall der Interferenz und die Rechnungen M. von Laues [*14, 15*] über den Strahlweg in Kristallen ermöglichen dagegen eine Zuordnung zwischen Strahlenein- und -austrittsstelle. An diese

* Dissertation Göttingen 1955.

Untersuchungen anknüpfend, wird im folgenden die Frage nach dem Strahlweg im Kristall von besonderer Bedeutung sein.

Wir gehen aus von einer röntgenoptisch idealen planparallelen Platte, auf die ein seitlich engbegrenztes monochromatisches Röntgenstrahlbündel einfällt. Ferner legen wir M. VON LAUEs Arbeiten [*12*, *13*, *14*, *15*] zugrunde, deren Begriffe und Bezeichnungen wir übernehmen. Nach [*14*] ergibt sich der POYNTINGsche Vektor eines nach der dynamischen Theorie im Gitter entstehenden Wellenfeldes, das aus je einer Welle in der Einfalls- und Reflexionsrichtung besteht, in einfacher Weise durch Vektoraddition der Intensitäten der Einzelwellen. Ändert sich der Einfallswinkel innerhalb des Winkelbereichs der Interferenz, so ändert sich die Intensität der Einzelwellen und damit auch die Richtung des POYNTING-Vektors. An der Austrittsfläche des Kristalls zerfällt jeder aus einem Wellenfeld bestehende Strahl in seine zwei Komponenten. Der Übergang von der allgemein üblichen Voraussetzung seitlich unbegrenzt einfallender ebener Wellen zum Fall des einfallenden Strahls mit relativ zu den Kristalldimensionen engbegrenztem Querschnitt fußt auf G. BORRMANNs Betrachtung zum LAUE-Fall [*5*]. Hiernach ist ein Strahl im Gitter unverändert durch den POYNTING-Vektor des einzelnen Wellenfeldes gegeben, auch dann, wenn am gleichen Ort noch andere kohärente Wellenfelder existieren: jedes Wellenfeld bildet einen eigenen Strahl, bei Variation des Einfallswinkels, einen eigenen Strahlenfächer im Gitter. Im BRAGG-Fall führt das im Zusammenhang damit, daß beim Übergang zum engbegrenzten Strahl die Randbedingungen an der Kristalloberfläche zu ändern sind, zur Konsequenz einer partiellen Reflexion des eindringenden Strahlenfächers an der Austrittsfläche.

Der auf die Plattendicke bezogene Absorptionskoeffizient σ wird im BRAGG-Fall zunächst berechnet und in den verschiedenen Interferenzbereichen diskutiert. Dann aber wird er (vgl. [*7*]) auf die Strahlrichtung bezogen, wodurch einfache Übersicht entsteht, und es beispielsweise möglich wird, die Voraussetzung der planparallelen Platte fallen zu lassen und jeden beliebigen Interferenzfall zu behandeln.

Wie im LAUE-Fall [*13*] läßt sich auch hier σ aus der Entwicklung nach dem Imaginärteil der EWALDschen Anpassung δ gewinnen, solange man schwache Absorption der Gitteratome annimmt und sich außerhalb des Totalreflexionsgebietes befindet. Genau genommen ist der auf den Strahlweg bezogene Absorptionskoeffizient auch von der Lage der Netzebene zur Eintrittsfläche abhängig (Analogie: Optik der Metalle). Bei schwacher Absorption aber verschwindet dieser Einfluß sowohl fürs Licht (Optik der absorbierenden Gläser) als auch hier.

Allen numerischen Rechnungen wird ein röntgenoptisch ideales Kalkspatgitter zugrunde gelegt.

II. Der auf die Plattennormale bezogene Absorptionskoeffizient

M. KOHLER führte 1933 die Absorption in die dynamische Theorie ein, indem er die örtlich dreifach periodische Gitterfunktion χ, die zur Dichte der Elektronen proportional ist, als komplexe Größe betrachtet [*11*]. Dieses Verfahren wurde von G. MOLIERE wellenmechanisch untermauert. Während sich KOHLER (ZACHARIASEN [*18*], BROGREN [*8*]*) nur für die abgebeugte Welle im BRAGG-Fall interessierten, soll hier auch der Einfluß der Absorption auf die das Gitter durchdringende Strahlung untersucht werden. Dazu ist es notwendig, den Interferenzbereich aufzufinden, innerhalb dessen Strahlung mit einem anomal kleinen σ den Kristall durchdringen kann. Im folgenden soll daher zunächst die Größe des auf die Plattennormale bezogenen Absorptionskoeffizienten σ in den verschiedenen Interferenzbereichen untersucht werden.

Während im LAUE-Fall die Wellenvektoren der durchgehenden und abgebeugten Welle $\mathfrak{K}_0$ und $\mathfrak{K}_h$ beide von der Eintrittsfläche in den Kristall gerichtet sind, tritt im Falle BRAGGscher Reflexion die abgebeugte Welle an der Kristalloberfläche aus. Der Wellenvektor

$$\mathfrak{K}_h = \mathfrak{K}_0^{(a)} + b_h - k\,\delta\mathfrak{z} \qquad (b_h\text{-reziproker Gittervektor}) \qquad \text{(II, 1)}$$

des abgebeugten Strahls bildet daher mit dem ins Gitter gerichteten Normalenvektor $\mathfrak{z}$ einen negativen Richtungscosinus $-|\gamma_h|$. Für die EWALDsche Anpassung δ im BRAGG-Fall, die den Wellenvektor $\mathfrak{K}_0^{(a)}$ der einfallenden Welle mit $\mathfrak{K}_h$ und

$$\mathfrak{K}_0 = \mathfrak{K}_0^{(a)} - k\,\delta\mathfrak{z} \qquad \text{(II, 2)}$$

im Gitter verknüpft, folgt nach Vorzeichenumkehr von γ_h aus der für den LAUE-Fall geltenden Beziehung [(28; 17), [*12*]]

$$\delta = -\frac{1}{4|\gamma_h|}\,[\beta \pm W] - \frac{\chi_0}{2\gamma_0}, \qquad \text{(II, 3a)}$$

$$W = \sqrt{\beta^2 - 4C^2\chi_h\chi_{\bar{h}}\frac{|\gamma_h|}{\gamma_0}}, \qquad \text{(II, 3b)}$$

wobei

$$\beta = 2\alpha_h - \chi_0\left(1 + \frac{|\gamma_h|}{\gamma_0}\right) \qquad \text{(II, 4)}$$

[vgl. (28) [*13*]] den Abstand von der Mitte des Interferenzbereichs mißt. (Wir wollen das obere Vorzeichen dem Wellenfeld 1, das untere Vorzeichen dem Wellenfeld 2 zuordnen.) χ_h ist ein die Interferenz $(h_1h_2h_3)$ kennzeichnender FOURIER-Koeffizient von χ. Bei verschwindender

* BROGREN berechnet zwar eine allgemeine Beziehung für die durchgehende Strahlungsintensität, ohne jedoch dieselbe näher zu diskutieren [vgl. (4), [*8*]].

Absorption ist $\chi_h \chi_{\bar{h}}$, β und χ_0 (Mittelwert von χ) reell. Je nachdem ob

$$\beta > 2C\,|\chi_h|\sqrt{\frac{|\gamma_h|}{\gamma_0}} \tag{II, 5a}$$

oder

$$\beta < 2C\,|\chi_h|\sqrt{\frac{|\gamma_h|}{\gamma_0}} \tag{II, 5b}$$

ist, wird W in (3a) reell oder imaginär ausfallen. Im ersteren Fall ist auch δ und damit nach (1) und (2) $\mathfrak{K}_0$ und $\mathfrak{K}_h$ reell. Die Wellen durchsetzen den Kristall ungeschwächt. Im Fall (5b) jedoch wird δ, $\mathfrak{K}_0$ und $\mathfrak{K}_h$ komplex. Ihr Imaginärteil $\mathfrak{K}_{0i}$ und $\mathfrak{K}_{hi}$ bewirkt bei Bildung der Intensität in der Exponentialfunktion einen Extinktionskoeffizienten [siehe (28; 26) [*12*]]

$$\sigma_E = 4\pi k\,\delta_i = \frac{\pi k}{|\gamma_h|}\sqrt{4C^2|\chi_h|^2\frac{|\gamma_h|}{\gamma_0} - \beta^2}. \tag{II, 6}$$

Durch ihn wird die Energie bei Eindringen ins Gitter geschwächt. (Hierbei ist σ_E auf die Plattennormale bezogen.) Wie M. VON LAUE zeigt [siehe (28; 35) [*12*]], wird hier die einfallende Energie infolge des großen Wertes von σ_E schon nach geringer Eindringtiefe im Gitter umgelenkt und findet sich vollständig im abgebeugten Strahl wieder. Innerhalb dieses Bereichs, der durch (5b) erfaßt wird, spricht man von Interferenztotalreflexion der einfallenden Welle. Dort ist folglich kein durchgehender Strahl möglich. Der auf $\mathfrak{z}$ bezogene normale Absorptionskoeffizient eines unter dem Richtungscosinus γ_0 einfallenden nicht interferierenden Röntgenstrahls ist (vgl. S. 109 [*13*])

$$\sigma_n = \frac{\mu}{\gamma_0} = \frac{2\pi k\,|\chi_{i0}|}{\gamma_0}. \tag{II, 7}$$

Aus (6) und (7) folgt für das Verhältnis in der Mitte des Interferenzbereichs ($\beta = 0$):

$$\frac{\sigma_E}{\sigma_n} = C\left|\frac{\chi_h}{\chi_{i0}}\right|\sqrt{\frac{\gamma_0}{|\gamma_h|}}.$$

Mit den weiter unten (14), (15) angegebenen Werten wird $\sigma_E \gg \sigma_n$, wenn $|\chi_h| = |\chi_{rh}|$ gesetzt wird. Obiges gilt bei Vernachlässigung der Absorption.

Im folgenden soll die Absorption berücksichtigt werden. Dann wird die Gitterfunktion χ komplex und damit auch χ_0.

$$\chi = \chi_r + i\,\chi_i, \tag{II, 8a}$$

$$\chi_0 = \chi_{r0} + i\,\chi_{i0}. \tag{II, 8b}$$

χ_i ist für die Absorption, χ_r für die Streuung im Atom maßgebend (vgl. S. 118 [*4*]). χ läßt sich als Gitterfunktion in einer dreifach periodischen

FOURIER-Reihe nach dem Ort entwickeln, wobei für die Interferenz $(h_1 h_2 h_3)$ ihr FOURIER-Koeffizient

$$\chi_h = \chi_{rh} + i\chi_{ih}, \tag{II, 9}$$

die kennzeichnende Größe ist [vgl. (6) [*13*]]: χ_{rh} und χ_{ih} sind bei Kristallen ohne Symmetriezentrum komplex, bei solchen mit Symmetriezentrum (Kalkspat) reell.

Nach M. VON LAUE [s. S. 107 [*13*], (8) und (9)] zerfällt das Produkt

$$\chi_h \chi_{\bar{h}} = \Phi_h + i\Psi_h \tag{II, 10}$$

in den Realteil

$$\Phi_h = \chi_{rh}\chi_{r\bar{h}} - \chi_{ih}\chi_{i\bar{h}} \tag{II, 11a}$$

und den Imaginärteil

$$\Psi_h = \chi_{rh}\chi_{i\bar{h}} + \chi_{r\bar{h}}\chi_{ih}. \tag{II, 11b}$$

Mit $\chi_{rh} = |\chi_{rh}|\, e^{i\eta_h}$ und $\chi_{ih} = |\chi_{ih}|\, e^{i\omega_h}$ folgt für (11b)

$$\Psi_h = 2\,|\chi_{rh}|\,|\chi_{ih}| \cos\nu_h; \qquad (\nu_h = \eta_h - \omega_h). \tag{II, 12}$$

Wegen des Symmetriezentrums beim Kalkspat ist $\cos\nu_h = 1$, woraus $\Psi_h > 0$ folgt.

Wir setzen schwache Absorption der Kristallatome voraus. Das ist z.B. dann der Fall, wenn die Wellenlänge der einfallenden Strahlung genügend weit unterhalb der K-Absorptionswellenlängen aller im Gitter befindlichen Kristallatome liegt. Dann darf das Verhältnis χ_i/χ_r als klein gegen 1 betrachtet werden. Um diesen Quotienten im Fall der Reflexion erster Ordnung an der Spaltfläche des Kalkspats zu berechnen (Reflex {200}), und zwar für die Wellenlängen 1,54 Å (Cu $K\alpha$) und 0,71 Å (Mo $K\alpha$), gehen wir aus von dem Quotienten $\left|\frac{\chi_{i\,200}}{\chi_{i\,0}}\right|$, der in den folgenden Rechnungen noch benötigt wird; dieser ist hier unabhängig von λ (vgl. S. 322 [*1*]). Einen theoretischen Wert (0,96) findet man aus den Angaben auf S. 145 [*18*]. Wir wollen hier mit dem runden Wert

$$\left|\frac{\chi_{i\,200}}{\chi_{i\,0}}\right| = 0{,}9 \tag{II, 13}$$

rechnen, der dem von G. BORRMANN experimentell bestimmten Wert nahe steht. Dieser basiert auf der Messung des minimalen Absorptionskoeffizienten $\mu_{\min}$ in [*1*], der nach der Theorie (vgl. weiter unten: V, 18) durch $\frac{\mu}{\cos\vartheta/2}\left(1 - \left|\frac{\chi_{ih}}{\chi_{i0}}\right|\right)$ gegeben ist, bei $C = 1$. Für Cu $K\alpha$-Strahlung ist $\vartheta/2 = 14{,}7°$, $\mu = 193\ \mathrm{cm}^{-1}$, $\mu_{\min} = 16\ \mathrm{cm}^{-1}$ (vgl. S. 113 [*4*]); damit wird $\left|\frac{\chi_{i\,200}}{\chi_{i\,0}}\right| = 0{,}92$.

Berechnet man nun $|\chi_{i0}|$ aus μ mit Hilfe von Gl. (II, 7), und übernimmt man den Wert $|\chi_{r\,200}| = 8{,}6 \cdot 10^{-6}$ von S. 145 [*18*] (dort mit ψ'_{211}

bezeichnet), so erhält man mit (13)

$$\left|\frac{\chi_{i\,200}}{\chi_{r\,200}}\right| = 0{,}05 \quad \text{für} \quad \lambda = 1{,}54\ \text{Å}. \tag{II, 14}*$$

Auf dieselbe Weise folgt mit $\mu = 22\ \text{cm}^{-1}$

$$\left|\frac{\chi_{i\,200}}{\chi_{r\,200}}\right| = 0{,}012 \quad \text{für} \quad \lambda = 0{,}71\ \text{Å}, \tag{II, 15}$$

wenn man davon Gebrauch macht, daß $|\chi_{rh}|$ nach Gl. (26.48) [*12*] für ein und denselben Reflex proportional zu λ^2 ist (vgl. auch S. 402 [*9*]). Damit ist festgestellt, daß im Falle schwacher Absorption die Verhältnisse (14) und (15) Werte annehmen, die klein gegen 1 sind. Von dieser Tatsache wird in den folgenden Näherungen Gebrauch gemacht werden.

Es folgt dann für (11a):

$$\Phi_h = |\chi_{rh}|^2. \tag{II, 16}$$

Nach Einführen der komplexen Größe χ_0 aus (8b) wird β in (4) komplex. β zerfällt in den Realteil

$$\beta_r = 2\alpha_h + |\chi_{r0}|\left(1 + \frac{|\gamma_h|}{\gamma_0}\right) \tag{II, 17a}$$

und den Imaginärteil:

$$\beta_i = |\chi_{i0}|\left(1 + \frac{|\gamma_h|}{|\gamma_0|}\right). \tag{II, 17b}$$

Wie für verschwindende Absorption, so ist auch bei deren Berücksichtigung das Verhalten der Wurzel W in (3a) von Bedeutung. Nach (25) [*13*] gilt:

$$\sigma = 4\pi k\, \delta_i. \tag{II, 18}$$

Außerdem ist $\mu = 2\pi k |\chi_{i0}|$. Aus beiden Gleichungen folgt:

$$\sigma = \frac{2\mu}{|\chi_{i0}|}\, \delta_i \tag{II, 19}$$

und mit δ_i aus (3a) unter Berücksichtigung von (17b) für (19):

$$\sigma = \frac{\mu}{2}\left\{\frac{1}{\gamma_0} - \frac{1}{|\gamma_h|} \mp \frac{1}{|\gamma_h||\chi_{i0}|}\, Im\, W\right\}. \tag{II, 20}$$

Im folgenden soll W zunächst gesondert betrachtet werden. Mit $\beta = \beta_r + i\beta_i$ und (10) wird unter Berücksichtigung von (16):

$$W = \sqrt{\beta_r^2 - \beta_i^2 - 4C^2 |\chi_{rh}|^2 \frac{|\gamma_h|}{\gamma_0} + 2i\left(\beta_r \beta_i - 2C^2 \Psi_h \frac{|\gamma_h|}{\gamma_0}\right)}. \tag{II, 21}$$

* Wie man aus (14) unter Berücksichtigung von (13) ersieht, liegt das im folgenden häufig vorkommende Verhältnis $\left|\frac{\chi_{i0}}{\chi_{r\,200}}\right|$ bei nur wenig höheren Werten als $\frac{|\chi_{i\,200}|}{|\chi_{r\,200}|}$.

Hier ist im Gegensatz zum Fall verschwindender Absorption der Radikand der Wurzel nicht mehr wie dort reell sondern komplex. Der Vergleich von (17b) mit (16) zeigt, daß wegen (14), (15), β_i^2 gegenüber $4C^2|\chi_{rh}|^2 \frac{|\gamma_h|}{\gamma_0}$ vernachlässigt werden darf. β_i^2 würde in (21) eine unbedeutende Vergrößerung des Totalreflexionsgebietes bewirken. Mit der Abkürzung

$$\frac{\beta_r}{2C|\chi_{rh}|\sqrt{\frac{|\gamma_h|}{\gamma_0}}} = x \qquad \text{(II, 22)*}$$

und

$$\frac{\Psi_h}{|\chi_{rh}|^2} = 2\left|\frac{\chi_{ih}}{\chi_{rh}}\right| \cos\nu_h \qquad \text{(II, 23)}$$

[(23) folgt aus (12)] wird:

$$\left.\begin{aligned} W = 2C|\chi_{rh}|\sqrt{\frac{|\gamma_h|}{\gamma_0}} \times \\ \times \sqrt{x^2 - 1 + i\left|\frac{\chi_{i0}}{\chi_{rh}}\right|\left\{\left(\sqrt{\frac{\gamma_0}{|\gamma_h|}} + \sqrt{\frac{|\gamma_h|}{\gamma_0}}\right)\frac{x}{C} - 2\cos\nu_h\left|\frac{\chi_{ih}}{\chi_{i0}}\right|\right\}}. \end{aligned}\right\} \text{(II, 24)}$$

Wie man aus (20) erkennt, ist σ eine Funktion des Imaginärteils von W. W wird deshalb in den verschiedenen Interferenzbereichen untersucht und derjenige Interferenzbereich aufgesucht, in dem ein Wellenfeld im Kristall mit anomal kleinem σ den Kristall durchdringen kann.

a) $|x| < 1$ *(Totalreflexionsgebiet).* Sieht man von der unmittelbaren Nähe der Ränder des Totalreflexionsgebietes ab, so ist in (24) der Realteil $|x^2 - 1|$ wegen (14), (15) viel größer als der Imaginärteil des Radikanden. Da $x^2 - 1 < 0$, wird (24) nahezu rein imaginär. Die Schwächung ist hier annähernd dieselbe wie im Falle verschwindender Absorption.

b) $|x| = 1$ *(an den Rändern des Totalreflexionsgebietes).* Hier verschwindet der Realteil des Radikanden und es wird mit (24) in (20)

$$\left.\begin{aligned} \sigma = \frac{\mu}{2}\Bigg[\frac{1}{\gamma_0} - \frac{1}{|\gamma_h|} \mp \\ \mp C\sqrt{\frac{2}{|\gamma_h|\gamma_0}}\sqrt{\left|\frac{\chi_{rh}}{\chi_{i0}}\right|\left\{\left(\sqrt{\frac{\gamma_0}{|\gamma_h|}} + \sqrt{\frac{|\gamma_h|}{\gamma_0}}\right)\frac{1}{C} - 2\cos\nu_h\left|\frac{\chi_{ih}}{\chi_{i0}}\right|\right\}}\Bigg] \end{aligned}\right\} \text{(II, 25 a)}$$

am rechten Rand $x = +1$ und

$$\left.\begin{aligned} \sigma = \frac{\mu}{2}\Bigg[\frac{1}{\gamma_0} - \frac{1}{|\gamma_h|} \pm \\ \pm C\sqrt{\frac{2}{|\gamma_h|\gamma_0}}\sqrt{\left|\frac{\chi_{rh}}{\chi_{i0}}\right|\left\{\left(\sqrt{\frac{\gamma_0}{|\gamma_h|}} + \sqrt{\frac{|\gamma_h|}{\gamma_0}}\right)\frac{1}{C} + 2\cos\nu_h\left|\frac{\chi_{ih}}{\chi_{i0}}\right|\right\}}\Bigg] \end{aligned}\right\} \text{(II, 25 b)}$$

am linken Rand $x = -1$.

* x ist dimensionslos und nimmt an den Rändern des Totalreflexionsbereichs die Werte $+1$ bzw. -1 an.

Der Radikand in (25) ist stets positiv. Während im Fall verschwindender Absorption an den Rändern $\sigma = 0$ wurde [vgl. (6)], ist dies offenbar bei Berücksichtigung der Absorption nicht der Fall. Es läßt sich zeigen, daß dort die Strahlung übernormal geschwächt wird, in dem Sinne, daß in (25) $|\sigma| > \sigma_n$* wird [Bedeutung von σ_n vgl. (7)].

Ist $\gamma_0 > |\gamma_h|$, so wird in (25) $1/\gamma_0 - 1/|\gamma_h| < 0$. Es liefert dann entweder Wellenfeld 2 in (25a) oder Wellenfeld 1 in (25b) den kleinsten Wert $|\sigma|$, da in beiden Fällen zu dem negativen ersten Summand der Wurzelwert hinzuaddiert wird. Wir bilden

$$\left.\begin{aligned}\frac{\sigma}{\sigma_n} &= \frac{1}{2} - \frac{\gamma_0}{2|\gamma_h|} + \\ &+ C\sqrt{\frac{1}{2}\frac{\gamma_0}{|\gamma_n|}}\sqrt{\left|\frac{\chi_{rh}}{\chi_{i0}}\right|\left\{\left(\sqrt{\frac{\gamma_0}{|\gamma_h|}} + \sqrt{\frac{|\gamma_h|}{\gamma_0}}\right)\frac{1}{C} \mp 2\cos\nu_h\left|\frac{\chi_{ih}}{\chi_{i0}}\right|\right\}}.\end{aligned}\right\} \text{(II, 26)}$$

Eine genauere Analyse von (26) unter Verwendung der numerischen Werte in (13), (14) und (15) zeigt, daß in jedem Fall $|\sigma| > \sigma_n$ ist. Entsprechend wird für $\gamma_0 < |\gamma_h|$ $|\sigma| > \sigma_n$, wenn σ_n den auf $\mathfrak{z}$ bezogenen Absorptionskoeffizienten eines nichtinterferierenden Röntgenstrahls bezeichnet, der aber jetzt mit dem Richtungscosinus $|\gamma_h|$ ins Gitter einfällt. Es bleibt also noch das Gebiet außerhalb der Ränder zu untersuchen.

c) $|x| > 1$ *(außerhalb des Totalreflexionsgebietes).* Abgesehen von der unmittelbaren Umgebung von $|x| = 1$ dürfen wir (24) nach dem Imaginärteil des Radikanden entwickeln, da dort wegen (14), (15) der Imaginärteil des Radikanden klein gegenüber seinem Realteil ist. Im Gegensatz hierzu ist im LAUE-Fall diese Entwicklung im ganzen Interferenzbereich möglich, da dort wegen $\gamma_h > 0$ im ganzen Interferenzbereich der Realteil gegenüber dem Imaginärteil des Radikanden überwiegt (siehe S. 109 [*13*]). Wir übernehmen aus [*13*] die Entwicklung (27) [*13*], in der wir nur γ_h durch $-|\gamma_h|$ ersetzen müssen. Durch Multiplikation von (27) [*13*] mit $2\mu/|\chi_{i0}|$ und unter Berücksichtigung von (22) wird der Absorptionskoeffizient

$$\sigma = \frac{\mu}{2}\left\{\frac{1}{\gamma_0} - \frac{1}{|\gamma_h|} \mp \frac{\left(\frac{1}{\gamma_0} + \frac{1}{|\gamma_h|}\right)x - 2C^2\left|\frac{\chi_{ih}}{\chi_{i0}}\right|\cos\nu_h}{\sqrt{x^2 - 1}}\right\}. \qquad \text{(II, 27)}$$

[Das gleiche Resultat folgt natürlich auch aus der Entwicklung von (24) mit (20).]

---

* Im Gegensatz zum LAUE-Fall ($\gamma_h > 0$) besitzen im BRAGG-Fall die Absorptionskoeffizienten für beide Wellenfelder entgegengesetzte Vorzeichen. Das heißt, die Amplitude des einen Wellenfeldes ($\sigma < 0$) nimmt mit der Eindringtiefe zu. Über die physikalische Bedeutung dieses Falles s. III und IV.

In Fig. 1 ist $|\sigma|/\sigma_n$ für den symmetrischen BRAGG-Fall ($\gamma_0 = |\gamma_h|$) aufgetragen*. Man erkennt aus der Figur, daß im Bereich $x > 1$ ($\cos \nu_h > 0$) das Verhältnis $|\sigma|/\sigma_n$ abgesehen von der Nähe der Stelle $x = 1$ unterhalb von 1 liegt. Dort kann also Strahlung mit einem anomal kleinen $|\sigma|$ ins Gitter eindringen. Für $\cos \nu_h < 0$ wäre im Gebiet $x < -1$ $|\sigma|$ anomal klein. In IV und VI wird auf analytischem Wege gezeigt, daß $|\sigma|$ im Bereich $|x| > 1$ anomal kleine Werte annehmen kann. Wie nahe darf man nun mit x an den Rand des Totalreflexionsgebietes gehen, ohne die Gültigkeit von (27) zu verletzen?

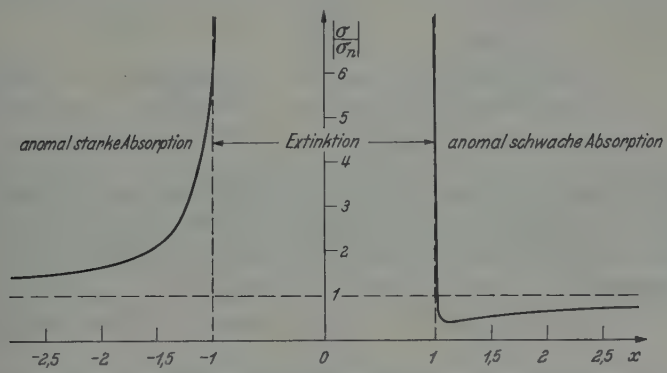


Fig. 1. $|\sigma|/\sigma_n$ für beide Wellenfelder nach (27) (Cu K_α-Strahlung; $\gamma_0 = |\gamma_h|$; $|\chi_{fh}|/|\chi_{f0}| = 0{,}9$; $C = 1$; $\cos \nu_h = 1$). Bei einfallender Mo K_α-Strahlung liegt $|\sigma|/\sigma_n$ an den Stellen $|x| = 1$ bei noch größeren Werten. Für $|x| = \infty$ (außerhalb des Interferenzbereiches) tangiert $|\sigma|/\sigma_n$ die gestrichelte Gerade im Abstand 1 von der x-Achse. Im Fall $\cos \nu_h = -1$ erscheint die Funktion an der Ordinate im Punkt $x = 0$ gespiegelt

Wir betrachten hierzu (24). Besitzen x und $\cos \nu_h$ entgegengesetztes Vorzeichen, so wird der Imaginärteil I des Radikanden absolut genommen größer als für gleiches Vorzeichen von x und $\cos \nu_h$. Wie später gezeigt wird, interessiert aber nur der Interferenzbereich, innerhalb dessen I den kleineren Wert annimmt, da nur dort die Strahlung anomal kleiner Absorption unterliegt. Unter Berücksichtigung dieser Tatsache läßt sich für den Fall $\gamma_0 = |\gamma_h|$, $C = 1$, $\cos \nu_h = 1$ mit den Zahlenwerten in (13) und (14), (15) aus (24) und (27) folgender Überblick über die Absorption in der Nähe des Randes gewinnen.

In der Tabelle 1 ist R der Realteil des Radikanden von (24). σ_{streng} wurde durch Zerlegung von (24) in Real- und Imaginärteil an den betrachteten Stellen des Interferenzbereichs erhalten. Auf die Bedeutung von ε wird in V eingegangen werden.

Die Tabelle 1 läßt erkennen, daß bereits für sehr dicht am Rande des Totalreflexionsgebiets liegende x-Werte Näherung (27) mit ausreichender Genauigkeit gilt. Da I und R von der gleichen Größenordnung sind, erscheint dieses Verhalten auf den ersten Blick merkwürdig.

* Hier ist $\sigma_1 = -\sigma_2$ (s. Abschnitt III und IV).

Tabelle 1

	Cu K_{α_1}-Strahlung ($\theta/2 = 14{,}7°$)	Mo K_{α_1}-Strahlung ($\theta/2 = 6{,}7°$)	
x	1,0235	1,025	1,003
$\frac{I}{R}$	0,289	0,068	0,467
$\frac{\lvert\sigma\rvert}{\sigma_n}$ [(nach (27)]	0,571	0,555	1,327
$\left(\frac{\lvert\sigma\rvert}{\sigma_n}\right)_{\text{streng}}$	0,567	0,554	1,295
$\frac{\lvert\sigma\rvert - \lvert\sigma\rvert_{\text{streng}}}{\sigma_{\text{streng}}}$	0,7%	0,18%	2,4%
ε	3,5°	1,5°	0,5°

Jedoch ist zu bemerken, daß bei der Entwicklung von (24) nach I erst das imaginäre und kleine Glied dritter Ordnung zu demjenigen erster Ordnung hinzutritt und deshalb auch nur einen kleinen Beitrag zu σ liefern kann.

Für das Amplitudenverhältnis folgt entsprechend aus (29) [*13*]:

$$\frac{\lvert\gamma_h\rvert}{\gamma_0}\,\frac{D_h}{D_0} = \frac{\beta \pm \sqrt{\beta^2 - 4C^2\chi_h\chi_{\bar{h}}\frac{\lvert\gamma_h\rvert}{\gamma_0}}}{2C(-1)^\tau\chi_{\bar{h}}}. \tag{II, 28}$$

Es wird nach Entwicklung des Nenners und Vernachlässigung von Gliedern zweiter Ordnung:

$$\left.\begin{aligned}\frac{\beta}{2C\sqrt{\frac{\lvert\gamma_h\rvert}{\gamma_0}\chi_h\chi_{\bar{h}}}} &= \frac{\beta_r + i\beta_i}{2C\sqrt{\Phi_h\frac{\lvert\gamma_h\rvert}{\gamma_0}\left(1 + i\frac{\Psi_h}{\Phi_h}\right)}}\\ &= x + i\underbrace{\left(\frac{\beta_i}{2C\sqrt{\Phi_h\frac{\lvert\gamma_h\rvert}{\gamma_0}}} - \frac{x}{2}\,\frac{\Psi_h}{\Phi_h}\right)}_{V}.\end{aligned}\right\} \tag{II, 29}$$

Eingesetzt in (28) folgt:

$$\frac{\lvert\gamma_h\rvert}{\gamma_0}\,\frac{D_h}{D_0} = (-1)^\tau\sqrt{\frac{\lvert\gamma_h\rvert}{\gamma_0}\,\frac{\chi_h}{\chi_{\bar{h}}}}\left\{x + iV \pm \sqrt{x^2 - 1 + 2xiV}\right\}. \tag{II, 30}$$

Die mit der imaginären Einheit behafteten Glieder in (30) sind im Gebiet $x < 1$ gegenüber x im ersten Summanden vernachlässigbar klein. Selbst an der Stelle $x = \pm 1$, wo der Realteil unter der Wurzel verschwindet, würde der Imaginärteil unter der Wurzel, wegen $\beta_i \ll \sqrt{\Phi_h}$ und $\Psi_h \ll \Phi_h$, klein sein gegenüber x, das dort gleich ± 1 ist. Mit

$$\lvert x\rvert = \mathfrak{Cof}\, v \tag{II, 31}$$

wird somit die geschweifte Klammer in (30) im Bereich $x > 1$:

$$\mathfrak{Cof}\, v \pm \mathfrak{Sin}\, v = e^{\pm v} \qquad (v > 0) \tag{II, 32}$$

und damit (30):

$$\sqrt{\frac{|\gamma_h|}{\gamma_0}}\,\frac{D_h}{D_0} = (-1)^\tau \sqrt{\frac{\chi_h}{\chi_{\bar h}}}\, e^{\pm v} \qquad (x > 1). \tag{II, 33a}$$

Im Gebiet $x < -1$ ist in (31) $\mathfrak{Cof}\, v$ durch $-\mathfrak{Cof}\, v$ zu ersetzen, womit für (30) folgt:

$$\sqrt{\frac{|\gamma_h|}{\gamma_0}}\,\frac{D_h}{D_0} = -(-1)^\tau \sqrt{\frac{\chi_h}{\chi_{\bar h}}}\, e^{\mp v} \qquad (x < -1). \tag{II, 33b}$$

Infolge der Absorption sind in (33) χ_h und $\chi_{\bar h}$ nicht mehr wie im Fall verschwindender Absorption zueinander konjugiertkomplex*. Davon abgesehen stimmt aber (33) mit dem Amplitudenverhältnis im Fall verschwindender Absorption [vgl. (28; 38) [*12*]] und (28; 42) [*12*] überein. Wir wollen jetzt die außerhalb des Totalreflexionsgebiets abgeleiteten Beziehungen auf die planparallele Platte anwenden und zeigen, daß neben dem an der Kristalloberfläche austretenden Strahl — ähnlich wie im LAUE-Fall — ein Wellenfeld existiert, das übernormal vom Gitter durchgelassen wird.

III. Mehrfachreflexionen in der planparallelen Platte

Wie aus Fig. 1 hervorgeht und noch analytisch gezeigt wird, dringt nur außerhalb des Totalreflexionsgebiets und abseits der Ränder Strahlung mit einem anomal kleinen σ ins Gitter ein. Dieser Interferenz-

* Das Verhältnis $|\chi_h|/|\chi_{\bar h}|$ berechnet sich aus (9):

$$\left|\frac{\chi_h}{\chi_{\bar h}}\right| = \sqrt{\frac{(\chi_{rh} + i\chi_{ih})(\chi_{r\bar h} - i\chi_{i\bar h})}{(\chi_{r\bar h} + i\chi_{i\bar h})(\chi_{rh} - i\chi_{ih})}} = \sqrt{\frac{|\chi_{rh}|^2 + i(\chi_{ih}\chi_{r\bar h} - \chi_{rh}\chi_{i\bar h}) + |\chi_{ih}|^2}{|\chi_{rh}|^2 - i(\chi_{ih}\chi_{r\bar h} - \chi_{rh}\chi_{i\bar h}) + |\chi_{ih}|^2}}.$$

Mit $\chi_{rh} = |\chi_{rh}|\, e^{i\eta_h}$ und $\chi_{ih} = |\chi_{ih}|\, e^{i\omega_h}$ $(\nu_h = \eta_h - \omega_h)$ folgt:

$$\left|\frac{\chi_h}{\chi_{\bar h}}\right| = \sqrt{\frac{1 + 2\dfrac{|\chi_{ih}|}{|\chi_{rh}|}\sin\nu_h + \left|\dfrac{\chi_{ih}}{\chi_{rh}}\right|^2}{1 - 2\dfrac{|\chi_{ih}|}{|\chi_{rh}|}\sin\nu_h + \left|\dfrac{\chi_{ih}}{\chi_{rh}}\right|^2}}.$$

Unter Berücksichtigung von Gliedern 2. Ordnung in $\dfrac{\chi_{ih}}{|\chi_{rh}|}$ folgt der in $\dfrac{\chi_{ih}}{|\chi_{rh}|}$ lineare Ausdruck:

$$\left|\frac{\chi_h}{\chi_{\bar h}}\right| = 1 + 2\left|\frac{\chi_{ih}}{\chi_{rh}}\right| \sin\nu_h \approx 1. \tag{II, 34}$$

Besitzt der Kristall ein Symmetriezentrum ($\nu_h = 0$), so ist streng

$$\left|\frac{\chi_h}{\chi_{\bar h}}\right| = 1.$$

bereich wird im folgenden von besonderem Interesse sein, da eine planparallele Platte von einiger Dicke nur von solcher Strahlung (weniger als normal geschwächt) durchsetzt werden kann.

Existieren nur zwei starke interferierende Strahlen im Gitter, so liefert die dynamische Theorie vier Wellenfelder. Je zwei unterscheiden sich in ihrer Polarisationsrichtung voneinander. Nehmen wir an, die Strahlung sei senkrecht oder parallel zur Ebene, die durch $\mathfrak{K}_0$ und $\mathfrak{K}_h$ führt, polarisiert, so haben wir es nur mit zwei Wellenfeldern im Gitter zu tun. Für jedes existiert ein POYNTING-Vektor im Kristall [*14*], der über die Zeit und die Gitterzelle gemittelt lautet:

$$\mathfrak{S} = \frac{C}{8\pi}\left(\frac{\mathfrak{K}_0}{|\mathfrak{K}_0|}|D_0|^2 + \frac{\mathfrak{K}_h}{|\mathfrak{K}_h|}|D_h|^2\right)e^{-\sigma z}. \qquad \text{(III, 1)}$$

Wir bilden nun mit dem senkrecht von der Kristalloberfläche ins Gitter weisenden Einheitsvektor $\mathfrak{z}$ mit [II; (33a)] im Gebiet $x > 1$ das innere Produkt:

$$(\mathfrak{S}_1\mathfrak{z}) = \frac{c}{8\pi}|D_{01}|^2\gamma_0\left(1 - \left|\frac{\chi_h}{\chi_{\bar{h}}}\right|e^{2v}\right)e^{-\sigma_1 z} \qquad \text{(III, 2a)}$$

und

$$(\mathfrak{S}_2\mathfrak{z}) = \frac{c}{8\pi}|D_{02}|^2\gamma_0\left(1 - \left|\frac{\chi_h}{\chi_{\bar{h}}}\right|e^{-2v}\right)e^{-\sigma_2 z}. \qquad \text{(III, 2b)}$$

Wegen $v > 0$ ist aber $(\mathfrak{S}_1\mathfrak{z})$ negativ, $(\mathfrak{S}_2\mathfrak{z})$ positiv, d.h., $\mathfrak{S}_2$ transportiert Energie von der oberen Begrenzung zur unteren, während $\mathfrak{S}_1$ Energie von der unteren Kristallbegrenzung zur oberen befördert (s. Fig. 2). Dann muß $\mathfrak{S}_2$ mit wachsender Eindringtiefe geschwächt werden ($\sigma_2 > 0$), während $\mathfrak{S}_1$ auf dem Weg von unten ($z = D$; D-Plattendicke) nach oben ($z = 0$) an Energie verliert ($\sigma_1 < 0$). Am Spezialfall $\gamma_0 = |\gamma_h|$ erkennt man aus [II; (27)], daß für den betrachteten Fall ($x > 1$) σ die erwähnten Eigenschaften besitzt. Später werden wir sehen, daß σ allgemein für den nach oben gerichteten Strahl stets kleiner Null, für den nach unten laufenden stets größer Null ist. Wie wir auf S. 142 zeigen werden, vertauschen für $x < -1$ die beiden Wellenfelder ihre Rolle. Zunächst sollen sich aber alle folgenden Rechnungen auf den Interferenzbereich $x > 1$ beziehen.

Fällt Röntgenstrahlung auf den Kristall, so kann sich die einfallende Energie nur im Wellenfeld 2, dessen POYNTING-Vektor ins Kristallinnere zeigt, fortsetzen. Wir nehmen an, das einfallende Bündel sei seitlich engbegrenzt. Dann existiert an der Eintrittsstelle E der Strahlung nur Wellenfeld 2, da der POYNTING-Vektor von Wellenfeld 1 in E aus dem Kristall heraus zeigen würde. Wie sogleich gezeigt wird, entsteht Wellenfeld 1 an der unteren Plattenbegrenzung (an der Stelle A, s. Fig. 2) als Folge der Randbedingung, die dort das Verschwinden der D_h-Komponente fordert. Es läßt sich also jetzt schon sagen, daß eine

Art Reflexion der Strahlung an der Kristallbegrenzung ($z = D$) stattfindet.

Ist $D_0^{(a)}$ die Amplitude der einfallenden, $D_h^{(a)}$ die der abgebeugten Welle im Außenraum, so gelten an der Kristalloberfläche ($z = 0$) andere Grenzbedingungen als die bisher üblichen*.

$$D_{02} = D_0^{(a)} \tag{III, 3a}$$

$$D_{h2} = D_h^{(a)}. \tag{III, 3b}$$

Mit [II; (33a)] wird die Amplitude der abgebeugten Welle im Außenraum:

$$D_h^{(a)} = (-1)^\tau D_0^{(a)} \sqrt{\frac{\gamma_0}{|\gamma_h|}} \sqrt{\left|\frac{\chi_h}{\chi_{\bar{h}}}\right|}\, e^{-v}. \tag{III, 4}$$

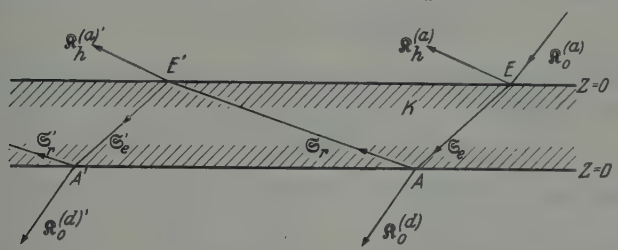


Fig. 2. Mehrfachreflexionen in einer planparallelen Kristallplatte**. Eindringender und reflektierter Strahl bilden im allgemeinen (außer im Falle $\gamma_0 = |\gamma_h|$) verschiedene Winkel mit dem Plattenlot. Im Bereich $x > 1$ ist $\mathfrak{S}_e = \mathfrak{S}_2$ und $\mathfrak{S}_r = \mathfrak{S}_1$

An der unteren Grenzfläche kann nur ein Teil der mit dem POYNTING-Vektor $\mathfrak{S}_2$ flutenden Energie das Gitter verlassen, da die $\mathfrak{K}_h$-Komponente dort ins Gitter gerichtet ist. Die Theorie liefert aber noch ein anderes Wellenfeld (Wellenfeld 1), das mit Wellenfeld 2 an der Stelle $z = D$ die Randbedingung

$$\mathfrak{D}_h = e^{-2\pi i\,[(\mathfrak{K}_0^{(a)}\mathfrak{r}) + (\mathfrak{h}\mathfrak{r}) - \nu t]} \left(D_{h2}\, e^{2\pi i k \delta_2 D} + D_{h1}\, e^{2\pi i k \delta_1 D}\right) = 0 \tag{III, 5}$$

erfüllen muß. Daraus folgt:

$$D_{h1} = -D_{h2}\, e^{2\pi i k (\delta_2 - \delta_1) D} \tag{III, 6}$$

oder mit (4) wegen (3b)

$$D_{h1} = -(-1)^\tau D_0^{(a)} \sqrt{\frac{\gamma_0}{|\gamma_h|}} \sqrt{\left|\frac{\chi_h}{\chi_{\bar{h}}}\right|}\, e^{-v + 2\pi i k (\delta_2 - \delta_1) D}. \tag{III, 7}$$

* Bei den bisher behandelten seitlich ausgedehnten Wellen gehen nämlich in die Randbedingungen an der Kristalloberfläche auch die Amplituden von Wellenfeld 1 ein, da an jede Stelle $z = 0$ (auch in E!) das an der unteren Grenzfläche ($z = D$) reflektierte Wellenfeld 1 gelangt [siehe hierzu [*10*] und (30; 1) [*12*]].

** G. BORRMANN, G. HILDEBRANDT und H. WAGNER [*6*] bemerkten, daß diese Reflexion von Strahlen $\mathfrak{S}_e$ an einer Kristallbegrenzungsfläche auch im LAUE-Fall möglich sein sollte und geben dafür bereits einen experimentellen Beweis.

Ferner gilt an der Stelle $z = D$

$$\mathfrak{D}_0^{(d)} = e^{-2\pi i[(\mathfrak{K}_0^{(a)}\mathfrak{r}) - \nu t]} (D_{02}\, e^{2\pi i k \delta_2 D} + D_{01}\, e^{2\pi i k \delta_1 D}), \tag{III, 8}$$

wobei $D_0^{(d)}$ die Amplitude des durchgehenden Strahls ist. Hierin wird mit [II; (33a)] und (7)

$$D_{01} = -D_0^{(a)}\, e^{-2v + 2\pi i k (\delta_2 - \delta_1) D} \tag{III, 9}$$

und wegen (3a) folgt für (8):

$$\mathfrak{D}_0^{(d)} = e^{-2\pi i[(\mathfrak{K}_0^{(a)}\mathfrak{r}) - \nu t - k \delta_2 D]} (1 - e^{-2v})\, D_0^{(a)}. \tag{III, 10}$$

Mit $\delta = \delta_r + i\delta_i$ und $4\pi k\, \delta_i = \sigma$ wird die Intensität des bei A austretenden Strahls:

$$|D_0^{(d)}|^2 = |D_0^{(a)}|^2\, e^{-\sigma_2 D}\, (1 - e^{-2v})^2 \tag{III, 11}$$

und mit (4) die zur Energie proportionale Größe des an der Oberfläche abgebeugten Strahls:

$$\gamma_h |D_h^{(a)}|^2 = |D_0^{(a)}|^2 \gamma_0 \left|\frac{\chi_h}{\chi_{\bar{h}}}\right| e^{-2v}. \tag{III, 12}$$

Für (2) folgt mit (9) und (3a):

$$(\mathfrak{S}_{1\mathfrak{z}}) = \frac{c}{8\pi} |D_0^{(a)}|^2 \gamma_0\, e^{-4v - (\sigma_2 - \sigma_1) D} \left(1 - \left|\frac{\chi_h}{\chi_{\bar{h}}}\right| e^{2v}\right) e^{-\sigma_1 z}, \tag{III, 13a}$$

$$(\mathfrak{S}_{2\mathfrak{z}}) = \frac{c}{8\pi} |D_0^{(a)}|^2 \gamma_0 \left(1 - \left|\frac{\chi_h}{\chi_{\bar{h}}}\right| e^{-2v}\right) e^{-\sigma_2 z}. \tag{III, 13b}$$

Wie verhält sich nun der Strahl $\mathfrak{S}_1$ weiter?

Wie wir gesehen haben, fordert die Grenzbedingung an der Stelle $z = D$ die Existenz eines zweiten Wellenfeldes, dessen POYNTING-Vektor $\mathfrak{S}_1$ nach der Kristalloberfläche ($z = 0$) hin orientiert ist. Es findet also Reflexion der Strahlung im Punkt A statt (s. Fig. 2). Im Punkt E', wo $\mathfrak{S}_1$ die Grenzfläche $z = 0$ erreicht, wird abermals ein Teil der Energie zurück ins Gitter reflektiert, da hier der Wellenvektor $\mathfrak{K}_0$ in den Kristall zeigt und in dieser Richtung kein Strahl das Gitter verlassen kann. Wir fordern deshalb an der Stelle E':

$$D_{01} + D'_{02} = 0 \tag{III, 14a}$$

und wegen der Stetigkeit der Amplitude D_h

$$D_{h1} + D'_{h2} = D_h^{(a)'}, \tag{III, 14b}$$

tritt abermals ein Strahl an der oberen Kristallbegrenzungsfläche aus. (D'_{02} und D'_{h2} sind die Amplituden des in E' reflektierten Wellenfeldes.)

D'_{02} und D'_{h2} sind zwar infolge der Absorption und der Abstrahlung nach außen ihrem Betrage nach kleiner als D_{02} und D_{h2}, für ihr Ver-

hältnis jedoch gilt offenbar unverändert:

$$\frac{D'_{h2}}{D'_{02}} = \frac{D_{h2}}{D_{02}}. \tag{III, 15}$$

Da die Richtung von $\mathfrak{S}'_2$ durch (15) bestimmt wird, folgt, daß $\mathfrak{S}'_2$ parallel zu $\mathfrak{S}_2$ liegt. Aus [II; (33a)] ergibt sich wegen (15):

$$D'_{h2} = (-1)^\tau D'_{02} \sqrt{\frac{\gamma_0}{|\gamma_h|} \frac{\chi_h}{\chi_{\bar{h}}}}\, e^{-v} \tag{III, 16}$$

oder wegen (14a)

$$D'_{h2} = -(-1)^\tau D_{01} \sqrt{\frac{\gamma_0}{|\gamma_h|} \frac{\chi_h}{\chi_{\bar{h}}}}\, e^{-v}. \tag{III, 17}$$

Ebenfalls nach [II; (33a)] ist

$$D_{h1} = (-1)^\tau D_{01} \sqrt{\frac{\gamma_0}{|\gamma_h|} \frac{\chi_h}{\chi_{\bar{h}}}}\, e^{v}. \tag{III, 18}$$

Mit (17) und (18) wird (14b):

$$D_h^{(a)\prime} = (-1)^\tau D_{01} \sqrt{\frac{\gamma_0}{|\gamma_h|} \frac{\chi_h}{\chi_{\bar{h}}}}\, e^{v} (1 - e^{-2v}). \tag{III, 19}$$

D_{01} entnehmen wir aus (9), womit für (19) folgt:

$$D_h^{(a)\prime} = -(-1)^\tau D_0^{(a)} \sqrt{\frac{\gamma_0}{|\gamma_h|} \frac{\chi_h}{\chi_{\bar{h}}}}\, e^{-v+2\pi i k(\delta_2-\delta_1)D} (1 - e^{-2v}). \tag{III, 20}$$

Nach Multiplikation von (20) mit seinem konjugiertkomplexen Wert folgt nach Einführen von σ [s. (II, 18), S. 132] für die zur Energie proportionale Größe des im Punkt E' austretenden Strahls:

$$|\gamma_h|\, |D_h^{(a)\prime}|^2 = |D_0^{(a)}|^2 \gamma_0 \left|\frac{\chi_h}{\chi_{\bar{h}}}\right| e^{-2v-(\sigma_2-\sigma_1)D} (1 - e^{-2v})^2. \tag{III, 21}$$

An der Stelle A' (s. Fig. 2) gelten analoge Grenzbedingungen wie am Ort A, nur daß wir uns jetzt in (5) und (8) die Amplituden durch die entsprechenden gestrichenen Größen D'_{h1}, D'_{h2}, D'_{01} und D'_{02} ersetzt zu denken haben. Die Rechnung ergibt eine Beziehung für die Intensität des an der Stelle A' austretenden Strahls, die (11) entspricht. Da $D_0^{(a)} = D_{02}$ ist [s. (3a)], müssen wir jetzt auch in (11) $D_0^{(a)}$ durch D'_{02} ersetzen und es wird:

$$|D_0^{(d)\prime}|^2 = |D'_{02}|^2 e^{-\sigma_2 D} (1 - e^{-2v})^2. \tag{III, 22}$$

Mit (9) folgt aus (14):

$$|D'_{02}|^2 = |D_0^{(a)}|^2 e^{-4v-(\sigma_2-\sigma_1)D}. \tag{III, 23}$$

(23) in (22) eingesetzt liefert für die Intensität des im Punkt A' austretenden Strahls:

$$|D_0^{(d)\prime}|^2 = |D_0^{(a)}|^2 e^{-4v-(2\sigma_2-\sigma_1)D} (1 - e^{-2v})^2. \tag{III, 24}$$

Vergleicht man die Intensität der Strahlung an benachbarten Austritts stellen, so ist nach jeder Reflexion die Strahlung um den Faktor $e^{-4v-(\sigma_2-\sigma_1)D}$ geschwächt worden (mit Ausnahme der Stellen E' und E infolge des in E einfallenden Strahls).

Die bisherigen Ergebnisse beschränkten sich auf den Interferenzbereich $x > 1$. Der Bereich $x < -1$ wird durch einfache Vertauschung der Indizes der Wellenfelder 1 und 2 gewonnen, womit sämtliche Ergebnisse gültig bleiben*. Drang im Bereich $x > 1$ $\mathfrak{S}_2$ ins Gitter ein (an der Stelle E), so zeigt im Gebiet $x < -1$ jetzt $\mathfrak{S}_1$ an der Stelle E ins Gitter. Entsprechendes gilt für die reflektierten Strahlen. Die Indizierung der obigen Gleichungen sollen im folgenden durch allgemeinere Indizes ersetzt werden. So werden von nun ab alle auf den eindringenden bzw. reflektierten Strahl hinweisenden Indizes durch „e" bzw. „r" gekennzeichnet.

IV. Der Interferenzbereich anomal kleiner Absorption

Wir untersuchen nun den Einfluß der Absorption auf die Intensität des durchgehenden und reflektierten Strahls. In alle Beziehungen von III geht wesentlich der Absorptionskoeffizient σ ein. Trotz seiner formalen Ähnlichkeit besitzt σ im BRAGG-Fall in mancher Hinsicht andere Eigenschaften als im LAUE-Fall. Mit der Abkürzung

$$A = \frac{C\,\Psi_h}{2\,|\chi_{i0}|\sqrt{\Phi_h}} = C\left|\frac{\chi_{ih}}{\chi_{i0}}\right|\cos\nu_h \tag{IV, 1}$$

wird [II; (27)] im BRAGG-Fall

$$\sigma = \frac{\mu}{2}\left\{\frac{1}{\gamma_0} - \frac{1}{|\gamma_h|} \mp \frac{\left(\frac{1}{\gamma_0} + \frac{1}{|\gamma_h|}\right)x - \frac{2A}{\sqrt{\gamma_0|\gamma_h|}}}{\sqrt{x^2-1}}\right\}, \tag{IV, 2}$$

während im LAUE-Fall der Absorptionskoeffizient lautet [*13*]:

$$\sigma = \frac{\mu}{2}\left\{\frac{1}{\gamma_0} + \frac{1}{\gamma_h} \mp \frac{\left(\frac{1}{\gamma_0} - \frac{1}{\gamma_h}\right)x - \frac{2A}{\sqrt{\gamma_0\gamma_h}}}{\sqrt{x^2+1}}\right\}. \tag{IV, 3}$$

Im Unterschied zu (2) ist in (3) stets die Größe $\frac{1}{\gamma_0} + \frac{1}{\gamma_h} > 0$. Aus diesem Grund ist im LAUE-Fall das Vorzeichen von σ stets positiv. Falls $A > 0$ tritt in (3) für Wellenfeld 1 der dritte Summand $2A/\sqrt{\gamma_0\gamma_h(x^2+1)}$

* Bei der Herleitung der Gln. (11), (12), (13), (21) und (22) wurde stets von dem Intensitätsverhältnis [II; (33)] Gebrauch gemacht. Geht man von einem positiven zu einem gleichgroßen negativen x-Wert über, so ändert sich in [II; (33)] $|D_h|^2/|D_0|^2$ nicht, bei gleichzeitiger Vertauschung der Wellenfelder. Es sei jedoch daran erinnert (s. Fig. 1), daß σ in beiden Bereichen sehr verschiedene Werte annimmt.

zum ersten hinzu, während für Wellenfeld 2 der dritte Summand vom ersten abgezogen wird. Somit unterliegt Wellenfeld 1 stärkerer Absorption als Wellenfeld 2. Ist $A < 0$, so liegen die Verhältnisse genau umgekehrt. Wir halten also fest, daß im LAUE-Fall beide Wellenfelder verschiedener Absorption unterliegen.

Bevor wir σ im BRAGG-Fall diskutieren, bringen wir (2) auf die Form:

$$\sigma = \frac{\mu}{2} \frac{1}{\sqrt{x^2-1}} \left\{ \frac{1}{\gamma_0} \left(\sqrt{x^2-1} \mp x\right) - \frac{1}{|\gamma_h|} \left(\sqrt{x^2-1} \pm x\right) \pm \frac{2A}{\sqrt{\gamma_0 |\gamma_h|}} \right\}. \quad \text{(IV, 4)}$$

Mit [II; (31)] folgt wegen der Identität

$$x = \tfrac{1}{2}(e^v + e^{-v}) \qquad \text{und} \qquad \sqrt{x^2-1} = \tfrac{1}{2}(e^v - e^{-v}),$$

für (4) im Interferenzbereich $x > 1$

$$\sigma = \mp \frac{\mu}{2} \frac{1}{\mathfrak{Sin}\, v} \left\{ \frac{1}{\gamma_0} e^{\mp v} + \frac{1}{|\gamma_h|} e^{\pm v} - \frac{2A}{\sqrt{\gamma_0 |\gamma_h|}} \right\} \qquad \text{(IV, 5a)}$$

und mit $x = -\mathfrak{Cos}\, v$ im Gebiet $x < -1$

$$\sigma = \pm \frac{\mu}{2} \frac{1}{\mathfrak{Sin}\, v} \left\{ \frac{1}{\gamma_0} e^{\pm v} + \frac{1}{|\gamma_h|} e^{\mp v} + \frac{2A}{\sqrt{\gamma_0 |\gamma_h|}} \right\}. \qquad \text{(IV, 5b)}$$

Im jetzt diskutierten BRAGG-Fall besitzt der Absorptionskoeffizient σ also für beide Wellenfelder verschiedenes Vorzeichen, da der in der geschweiften Klammer von (5) stehende Wert für beide Wellenfelder positiv ist. Diese Eigenschaft von σ steht nach III im Einklang mit der Tatsache, daß das Wellenfeld mit $\sigma > 0$ in Richtung der positiven, das andere mit $\sigma < 0$ in Richtung der negativen z-Achse fortschreitet. Der Absolutbetrag, $|\sigma|$, unterscheidet sich für beide Wellenfelder im allgemeinen nur wenig (im Gegensatz zum LAUE-Fall*). Im Falle $\gamma_0 = |\gamma_h|$ ist sogar streng $|\sigma_e| = |\sigma_r|$, eindringender und reflektierter Strahl unterliegen gleichstarker Absorption. Jedoch ist σ innerhalb des Interferenzbereichs stark veränderlich. In (5a) wird nämlich für $A > 0$ der dritte Summand von den beiden ersteren abgezogen, in (5b) hinzuaddiert; d.h. im Gebiet $x > 1$ unterliegen beide Wellenfelder weit geringerer Absorption als im Bereich $x < -1$ (s. Fig. 1). Ist $A < 0$, so liegen die Verhältnisse umgekehrt. Für die planparallele Platte bedeutet dies, daß es auch außerhalb des Totalreflexionsgebiets einen Bereich gibt, innerhalb dessen Strahlung übernormal** vom Gitter geschwächt wird. Dieses Gebiet wird im folgenden nicht interessieren, da wir von extrem dünnen Kristallplatten absehen wollen. Alle folgenden Überlegungen sollen sich daher nur auf den Bereich anomal kleiner

* Für $A = 0{,}9$ kann maximal σ_1 den 19-fachen Wert von σ_2 annehmen [*14*].

** Daß tatsächlich falls $A > 0$ in (5b) $\sigma > \sigma_n$ und in (5a) $\sigma < \sigma_n$ ist, wird in VI gezeigt.

Absorption beschränken. Gleichgültig ob dies der Interferenzbereich $x > 1$ oder $x < -1$ ist, gilt dort

$$\sigma = \mp \frac{\mu}{2} \frac{1}{\mathfrak{Sin}\, v} \left\{ \frac{1}{\gamma_0} e^{\mp v} + \frac{1}{|\gamma_h|} e^{\pm v} - \frac{2|A|}{\sqrt{\gamma_0 |\gamma_h|}} \right\}. \qquad \text{(IV, 6)}$$

Die Lage des Minimums von σ erhält man durch Differentiation von (2). Es folgt:

$$x = \frac{1}{2A} \sqrt{\frac{\gamma_0}{|\gamma_h|}} \left(1 + \frac{|\gamma_h|}{\gamma_0}\right), \qquad \text{(IV, 7)*}$$

womit nach Einsetzen in (2)

$$\sigma_{\min} = \frac{\mu}{2} \left\{ \frac{1}{\gamma_0} - \frac{1}{|\gamma_h|} \mp \sqrt{\left(\frac{1}{\gamma_0} + \frac{1}{|\gamma_h|}\right)^2 - \frac{4A^2}{\gamma_0 |\gamma_h|}} \right\} \qquad \text{(IV, 8)}$$

wird. Für $\sigma_2 = \sigma_e$ in [III; (11)] wäre der Wert mit dem unteren Vorzeichen einzusetzen. In die Beziehung [III; (21)] für die Energie des in E' austretenden Strahls kleinster Schwächung geht dagegen die Größe

$$(\sigma_2 - \sigma_1)_{\min} = (\sigma_e - \sigma_r)_{\min} = \mu \sqrt{\left(\frac{1}{\gamma_0} + \frac{1}{|\gamma_h|}\right)^2 - \frac{4A^2}{\gamma_0 |\gamma_h|}} \qquad \text{(IV, 9)}$$

ein. Für den Fall $\gamma_0 = |\gamma_h|$ (die Netzebene liegt parallel zur Kristalloberfläche) nimmt (9) besonders kleine Werte an. Hiermit folgt für (8) und (9):

$$(\sigma_e)_{\min} = \frac{\mu}{\gamma_0} \sqrt{1 - A^2} \qquad \text{(IV, 10)}$$

$$(\sigma_e - \sigma_r)_{\min} = \frac{2\mu}{\gamma_0} \sqrt{1 - A^2}\,. \qquad \text{(IV, 11)}$$

Mit $A = 0{,}9$ [vgl. II; (15)] wird: $(\sigma_e)_{\min} = 0{,}436\, \mu/\gamma_0$ und $(\sigma_e - \sigma_r)_{\min} = 0{,}872\, \mu/\gamma_0$.

Der durchgehende Strahl kleinster Schwächung wird mit einem etwa halb so großen σ geschwächt wie ein unter dem Richtungscosinus γ_0 einfallender nichtinterferierender Strahl. Der in E' austretende Strahl durchläuft infolge Reflexion an der unteren Kristallfläche das Gitter zweimal und wird mit einem nur wenig kleineren Exponenten absorbiert als ein nichtinterferierender Strahl, der den Kristall einmal durchdringt. Alle weiteren mehrfach im Gitter reflektierten Strahlen werden noch stärker geschwächt, und wir brauchen uns im folgenden nicht um sie zu kümmern.

In Fig. 3 ist die Intensität des in A und E' austretenden Strahls in Abhängigkeit von x für drei verschiedene Plattendicken aufgetragen. Es wurde unter einem Winkel von 6,7° zur Oberfläche einfallende Mo K_α

* Das Minimum von σ liegt für den eindringenden und reflektierten Strahl an der gleichen Stelle x.

Strahlung betrachtet. Die reflektierende Netzebene liegt parallel zur Eintrittsfläche der Strahlung ($\gamma_0 = |\gamma_h|$). Nach (7) liegt das Minimum

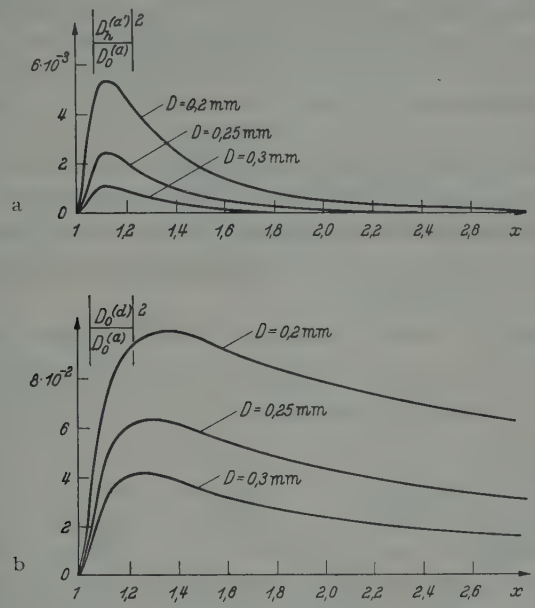


Fig. 3 a u. b. (Mo K_α-Strahlung; $\gamma_0 = |\gamma_h|$; $\vartheta/2 = 6{,}7°$; $\mu = 22\ \mathrm{cm}^{-1}$). Nur im Bereich $x > 1$ kann Strahlung den Kristall durchdringen. Das Maximum der Kurven nähert sich mit zunehmender Plattendicke der Stelle $x = 1{,}11$ (Lage des Strahls kleinster Schwächung). Nähe von $x = 1$ streng berechnet (s. Tabelle 1). a Intensität der in E' und Umgebung austretenden Strahlung (auf die Intensität der einfallenden Welle bezogen). Berechnet nach [III; (21)] ($|x| = \mathfrak{Cof}\, v$). b Intensität der in A und Umgebung austretenden Strahlung (auf die Intensität der einfallenden Welle bezogen). Berechnet nach [III; (11)]

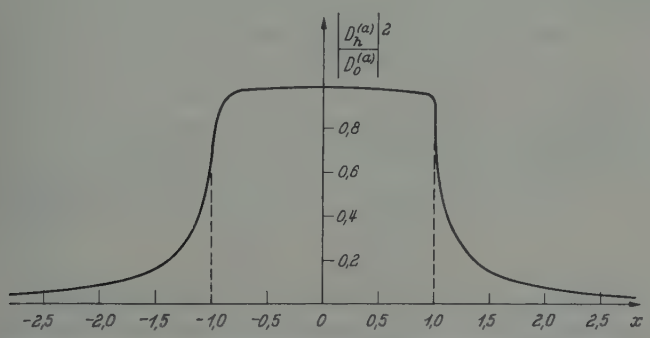


Fig. 4. Reflexionsvermögen der in E abgebeugten Welle unter Berücksichtigung der Absorption. Einfallende Mo K_α-Strahlung. Die Asymmetrie des Reflexionsvermögens* wäre im Falle einfallender Cu K_α-Strahlung erheblich stärker. Die Mitte der Interferenzstelle läge nach der geometrischen Theorie bei $x > 1$

* Die aus der Theorie seit langem bekannte Unsymmetrie des Reflexionsvermögens im BRAGG-Fall ist kürzlich von M. RENNINGER [17] und von G. BROGREN und Ö. ADELL [8] nach verschiedenen Methoden experimentell nachgewiesen worden.

von $|\sigma|$ mit $A = 0{,}9$ bei $x = 1{,}11$. Dennoch verschiebt sich das Maximum der Intensität zu größeren x-Werten hin, da in [III; (11)] und [III; (21)] die Intensität mit wachsendem x zunimmt. Mit steigender Plattendicke jedoch wird der Einfluß der Absorption immer stärker, so daß dann die Lage des Intensitätsmaximums sich der Stelle nähert, wo $|\sigma|$ seinen kleinsten Wert annimmt. So liegt in Fig. 3a das Intensitätsmaximum bei einer Plattendicke von 0,3 mm bereits bei $x = 1{,}12$. Um eine Vorstellung von der Größe der in E' austretenden Strahlungsintensität zu bekommen, wurde durch graphische Integration der Kurven in Fig. 3a und Fig. 4*, die Gesamtintensität der in E' und E austretenden Strahlung

* Das Reflexionsvermögen in E, bei Berücksichtigung der Absorption, berechnet sich aus [II; (30)] im Bereich $|x| < 1$:

$$\left.\begin{aligned} R &= \frac{|\gamma_h|}{|\gamma_0|}\left|\frac{D_h}{D_0}\right|^2 \\ &= \left|\frac{\chi_h}{\chi_{\bar{h}}}\right|\left(x + iV - i\sqrt{1 - x^2 - 2xiV}\right)\left(x - iV + i\sqrt{1 - x^2 + 2xiV}\right). \end{aligned}\right\} \text{(IV, 12)}$$

Mit

$$V = \frac{\beta_i}{2c\sqrt{\Phi_h \frac{|\gamma_h|}{\gamma_0}}} - \frac{x}{2}\frac{\Psi_h}{\Phi_h},$$

[vgl. II; (29)], oder unter Verwendung von [II; (16)], [II; (17)], [II; (12)] und [IV; (1)]

$$V = \frac{1}{2C}\left|\frac{\chi_{i0}}{\chi_{rh}}\right|\left(\sqrt{\frac{\gamma_0}{|\gamma_h|}} + \sqrt{\frac{|\gamma_h|}{\gamma_0}} - 2xA\right). \qquad \text{(IV, 13)}$$

Fall a. $1 - x^2 \ll |2xV|$ (*abseits der Ränder* $|x| = 1$).

Hier gilt folgende Entwicklung der Wurzeln in (12):

$$\sqrt{1 - x^2 \mp 2xiV} = \sqrt{1 - x^2} \mp \frac{xiV}{\sqrt{1 - x^2}}. \qquad \text{(IV, 14)}$$

Mit (14) wird (12):

$$R = \left|\frac{\chi_h}{\chi_{\bar{h}}}\right|\left\{x\left(1 - \frac{V}{\sqrt{1 - x^2}}\right) + i\left(V - \sqrt{1 - x^2}\right)\right\}\left\{x\left(1 - \frac{V}{\sqrt{1 - x^2}}\right) - i\left(V - \sqrt{1 - x^2}\right)\right\}.$$

Nach Ausmultiplizieren der Klammern folgt für das Reflexionsvermögen, bei Berücksichtigung der Absorption, innerhalb des Totalreflexionsbereichs:

$$R = \left|\frac{\chi_h}{\chi_{\bar{h}}}\right|\left(1 - \frac{V}{\sqrt{1 - x^2}}\right)^2. \qquad \text{(IV, 15)}$$

Fall b. An den Rändern $x = \pm 1$:

$$R = \left|\frac{\chi_h}{\chi_{\bar{h}}}\right|\left\{1 - \sqrt{V} + i\left(V - \sqrt{V}\right)\right\}\left\{1 - \sqrt{V} - i\left(V - \sqrt{V}\right)\right\}$$

ermittelt und anschließend zueinander ins Verhältnis gesetzt. Hierbei ergibt sich:

Tabelle 2

$\int_1^{+\infty} \lvert D_h^{(a)\prime}\rvert^2 dx \Big/ \int_{-\infty}^{+\infty} \lvert D_h^{(a)}\rvert^2 dx$	D (mm)
$1{,}01 \cdot 10^{-3}$	0,20
$0{,}376 \cdot 10^{-3}$	0,25
$0{,}131 \cdot 10^{-3}$	0,30

Bei einer 0,2 mm dicken Kristallplatte dürfte demnach der in E' austretende Strahl noch nachweisbar sein.

V. Der auf den Strahlweg bezogene Absorptionskoeffizient

Wo liegen nun in Fig. 2 die Punkte A und E'? Ihre Lage ist veränderlich. $\mathfrak{S}$ ändert nach Gl. (III, 1) seine Richtung mit $\left|\frac{D_0}{D_h}\right|^2$, das seinerseits nach den Gln. (II, 33), (II, 31), (II, 22) und (28.13) [*12*] letztlich vom Einfallswinkel ψ_0 abhängt. Mit ψ_0 ändert also sowohl $\mathfrak{S}_e$ wie $\mathfrak{S}_r$ die Richtung, und somit ändern A und E' ihre Lage. Da nun im Versuch stets eine endliche, wenn auch unter Umständen nur nach Bogensekunden zählende Divergenz der einfallenden Strahlung vorgegeben ist, da ferner Wellen verschiedener Richtung als inkohärent betrachtet werden dürfen, so entsteht im Gitter eine Gesamtheit von Strahlen, die sich in der Richtung und damit auch in der Länge ihres Weges im Kristall unterscheiden. An der unteren Grenzfläche ($z = D$) erfahren sie nach Fig. 2 Reflexion. Wir sprechen daher im folgenden von zwei Strahlenfächern — einem eindringenden und einem reflektierten. Der eindringende ist im symmetrischen BRAGG-Fall bereits gezeichnet (Fig. 4 in [*6*]), seine Existenz dadurch bewiesen worden, daß ihm ermöglicht wurde, eine *Seiten*fläche der planparallelen Platte zu erreichen, bevor es zur partiellen Reflexion in Punkten A der Fig. 2 kommen konnte.

Nach (IV, 2) hängt auch σ vom Einfallswinkel ab. Die Absorption ist also in den verschiedenen Strahlrichtungen der Fächer verschieden. Wir

---

oder:

$$R = \left|\frac{\chi_h}{\chi_{\bar{h}}}\right| (1 - \sqrt{V})^2 (1 + V). \qquad \text{(IV, 16)}$$

Bei einem Kristall mit Symmetriezentrum ist in (15) und (16) für $|\chi_h|/|\chi_{\bar{h}}|$ der Wert 1 einzusetzen. Im anderen Falle (ohne Symmetriezentrum) weicht $|\chi_h|/|\chi_{\bar{h}}|$ nur wenig von 1 ab [vgl. II; (34)]. Der unsymmetrische Verlauf des Reflexionsvermögens (s. Fig. 4) kommt durch das in x unsymmetrische V zustande [vgl. (13)]. Außerhalb des Totalreflexionsbereichs unterscheidet sich das Reflexionsvermögen bei den hier erlaubten Näherungen nicht von demjenigen fehlender Absorption [vgl. die Bemerkung im Anschluß an [II; (30)].

stellen den unmittelbaren Zusammenhang zwischen Strahlrichtung und Absorption her, indem wir aus σ, dem auf die Plattennormale bezogenen Koeffizienten, die Größe $\mu_{\mathfrak{S}}$ berechnen, den auf die Richtung der Energieströmung des (aus jeweils zwei Wellen bestehenden) Wellenfeldes bezogenen Koeffizienten (vgl. [6] und [7]). Ist $\mathfrak{j}$ der Einheitsvektor in Strahlrichtung, so gilt die Verknüpfungsgleichung:

$$\mu_{\mathfrak{S}} = \sigma(\mathfrak{z}\,\mathfrak{j}). \tag{V, 1}$$

($\mu_{\mathfrak{S}}$ ist die Projektion des Vektors $\sigma\,\mathfrak{z}$ auf die Strahlrichtung $\mathfrak{j}$). Mit

$$\mathfrak{j} = \frac{\mathfrak{S}}{|\mathfrak{S}|} = \frac{1}{Q}\left(\frac{\mathfrak{K}_0}{|\mathfrak{K}_0|}|D_0|^2 + \frac{\mathfrak{K}_h}{|\mathfrak{K}_h|}|D_h|^2\right) \quad \text{und} \quad \left(Q = \frac{8\pi}{C}|\mathfrak{S}|\right) \tag{V, 2}$$

wird wegen $\left(\mathfrak{z}\,\frac{\mathfrak{K}_0}{|\mathfrak{K}_0|}\right) = \gamma_0$ und $\left(\mathfrak{z}\,\frac{\mathfrak{K}_h}{|\mathfrak{K}_h|}\right) = -|\gamma_h|$ das innere Produkt in (1):

$$(\mathfrak{z}\,\mathfrak{j}) = \mp\left|\{\gamma_0|D_0|^2 - |\gamma_h|\,|D_h|^2\}\right|\frac{1}{Q}, \tag{V, 3}$$

wobei $(\mathfrak{z}\,\mathfrak{j})$ für den in E eindringenden positiv, für den in A reflektierten Strahl negativ ist [vgl. III; (2)].

Mit [II; (33a)] folgt unter Berücksichtigung von [II; (34)] aus [IV; (6)] nach einigen Umformungen

$$\sigma = \mp\frac{\mu}{\gamma_0|D_0|^2 - |\gamma_h|\,|D_h|^2}\{|D_0|^2 + |D_h|^2 - 2|A|\,|D_0|\,|D_h|\}, \tag{V, 4}$$

wobei daran erinnert werden muß, daß sowohl $|D_0|^2$ als auch $|D_h|^2$ für beide Wellenfelder verschieden große Werte annehmen. Dann folgt mit (3) und (4) für (1):

$$\mu_{\mathfrak{S}e} = \frac{\mu}{Q}\{|D_{0e}|^2 + |D_{he}|^2 - 2|A|\,|D_{0e}|\,|D_{he}|\}, \tag{V, 5a}$$

$$\mu_{\mathfrak{S}r} = \frac{\mu}{Q}\{|D_{0r}|^2 + |D_{hr}|^2 - 2|A|\,|D_{0r}|\,|D_{hr}|\}. \tag{V, 5b}$$

Nun führen wir in (5) den Winkel ε zwischen Strahlrichtung $\mathfrak{j}$ und der Netzebene ein*. Ist $\mathfrak{n}$ der Einheitsvektor in ihr, so ist (s. Fig. 5)

$$(\mathfrak{j}\,\mathfrak{n}) = \cos\varepsilon. \tag{V, 6}$$

Mit (2) folgt wegen $\left(\frac{\mathfrak{K}_0}{|\mathfrak{K}_0|}\,\mathfrak{n}\right) = \left(\frac{\mathfrak{K}_h}{|\mathfrak{K}_h|}\,\mathfrak{n}\right) = \cos\frac{\vartheta}{2}$ ** für (6):

$$\cos\varepsilon = \frac{\cos\frac{\vartheta}{2}}{Q}\left(|D_0|^2 + |D_h|^2\right). \tag{V, 7}$$

---

* ε ist positiv definiert, wenn die beiden Vektoren $[\mathfrak{K}_0\,\mathfrak{K}_h]$ und $[\mathfrak{n}\,\mathfrak{j}]$ in die gleiche Richtung zeigen, andernfalls negativ (s. Fig. 5).

** Dies ist eine für alles folgende ausreichende Näherung.

Damit lassen sich die beiden ersten Summanden in (5) als Funktion von ε schreiben. Nun ist noch der letzte Summand in (5) durch ε auszudrücken. Aus Fig. 5 entnehmen wir mit Hilfe des Sinussatzes:

$$\frac{|D_0|^2}{Q} = \frac{\sin\left(\frac{\vartheta}{2} - \varepsilon\right)}{\sin\vartheta} \tag{V, 8a}$$

und

$$\frac{|D_h|^2}{Q} = \frac{\sin\left(\frac{\vartheta}{2} + \varepsilon\right)}{\sin\vartheta}. \tag{V, 8b}$$

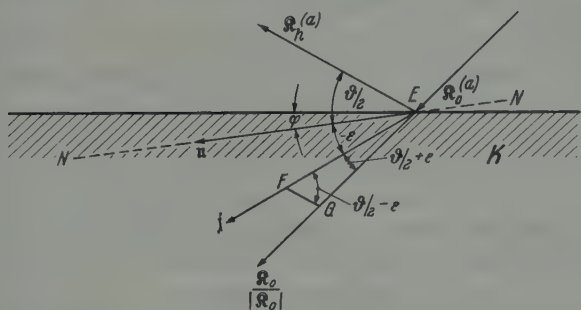


Fig. 5. Die Einheitsvektoren im Gitter (ε ist negativ; s. Vorzeichenregel).
$\overline{EG} = |D_0|^2$; $\overline{FG} = |D_h|^2$; $\overline{EF} = \frac{8\pi}{c}|\mathfrak{S}|$; $\overline{NN}$ = Netzebene

Multipliziert man beide Gleichungen miteinander, so wird:

$$\frac{|D_0|^2\,|D_h|^2}{Q^2} = \frac{\sin\left(\frac{\vartheta}{2} - \varepsilon\right)\sin\left(\frac{\vartheta}{2} + \varepsilon\right)}{\sin^2\vartheta}. \tag{V, 9}$$

Nach einfacher Umformung folgt aus (9) für den letzten Summanden in (5)

$$\frac{|D_0|\,|D_h|}{Q} = \frac{1}{2\cos\frac{\vartheta}{2}}\sqrt{1 - \left(\frac{\sin\varepsilon}{\sin\frac{\vartheta}{2}}\right)^2}. \tag{V, 10}$$

Setzt man (7) und (10) in (5) ein, so wird:

$$\mu_{\mathfrak{S}e} = \frac{\mu}{\cos\frac{\vartheta}{2}}\left(\cos\varepsilon_e - |A|\sqrt{1 - \left(\frac{\sin\varepsilon_e}{\sin\frac{\vartheta}{2}}\right)^2}\right), \tag{V, 11a}$$

$$\mu_{\mathfrak{S}r} = \frac{\mu}{\cos\frac{\vartheta}{2}}\left(\cos\varepsilon_r - |A|\sqrt{1 - \left(\frac{\sin\varepsilon_r}{\sin\frac{\vartheta}{2}}\right)^2}\right). \tag{V, 11b}$$

Hierin ist ε_e bzw. ε_r der Winkel, den der eindringende bzw. reflektierte Strahl mit der Netzebene einschließt.

Der auf die Richtung des POYNTING-Vektors bezogene Absorptionskoeffizient $\mu_{\mathfrak{S}}$ enthält im Gegensatz zu σ die Richtungscosinus γ_0 und

$|\gamma_h|$ nicht. Auch sind (11a) und (11b) identisch, weil der Übergang von einem zum anderen Wellenfeld eine Vertauschung von ε_e mit ε_r automatisch herbeiführt. Da sich aber gerade BRAGG- und LAUE-Fall durch das Vorzeichen des hier nicht mehr vorkommenden γ_h unterscheiden, können wir uns fragen, ob (11) nicht auch im LAUE-Fall [7] gilt. Man überzeugt sich durch Umrechnung von [IV; (3)] auf den Strahlweg leicht davon, daß $\mu_{\mathfrak{S}}$ tatsächlich für beide Fälle gleich ist, solange man von dem Totalreflexionsgebiet und der Nähe des Bereichs $x = \pm 1$ absieht. Im Bereich anomal starker Absorption würde der zweite Summand in (11) zum ersten hinzuaddiert werden.

Als Veränderliche geht in (11) der Winkel ε_e bzw. ε_r zwischen Strahlrichtung und Netzebene ein. In das Gitter eindringen kann aber nur Strahlung deren ε_e im Fächerbereich (s. Fig. 5)

$$-\frac{\vartheta}{2} \leq \varepsilon_e < \varphi \tag{V, 12a}$$

liegt. Für alle reflektierten Strahlen hingegen muß

$$\frac{\vartheta}{2} \geq \varepsilon_r > \varphi \tag{V, 12b}$$

(φ-Winkel zwischen Netzebene und Eintrittsfläche) gelten, denn nur in diesen Richtungen kann Strahlung an der Oberfläche $z = 0$ den Kristall verlassen. Für $\varepsilon = \varphi$ liegt der POYNTING-Vektor parallel zur Kristalloberfläche. Wir befinden uns innerhalb des Interferenztotalreflexionsgebiets, in dem unsere Beziehungen nicht mehr gültig sind. Auch versagen unsere Gleichungen in der Nähe der Ränder des Totalreflexionsbereichs, da, wie in II gezeigt wurde, die Entwicklung für σ und damit auch $\mu_{\mathfrak{S}}$ nur im Bereich $|x| > 1$ gilt. Der Umgebung des Randes entspricht im Fächer ein gewisses ε-Intervall, innerhalb dessen (11) nicht mehr gilt. Wie nahe ε an φ gelegen sein darf, werden wir auf S. 152 untersuchen. Bevor (11) eingehend diskutiert wird, soll die Zuordnung zwischen einem herausgegriffenen Strahl im einfallenden Bündel und dem POYNTING-Vektor im Gitter untersucht werden.

β_r ist mit dem Einfallswinkel ψ_0 verknüpft durch die Beziehung [s. (28; 13) [*12*]]:

$$\beta_r = 2\left(\psi_0 + \varphi + \frac{\vartheta}{2} - \frac{\pi}{2}\right)\sin\vartheta + |\chi_{r0}|\left(1 + \frac{|\gamma_h|}{\gamma_0}\right). \tag{V, 13}$$

Weiterhin gilt mit [II; (22)] und [II; (31)] die Verknüpfungsgleichung:

$$x = \mathfrak{Cof}\, v = \frac{\beta_r}{2C\sqrt{\Phi_h \frac{|\gamma_h|}{\gamma_0}}}. \tag{V, 14}$$

Nach Division von (8b) durch (8a) folgt mit [II; (33a)] im Bereich anomal kleiner Absorption eine Beziehung zwischen ϑ und der Strahlrichtung im Gitter.

Es wird für das eindringende Wellenfeld [unteres Vorzeichen in [II; (33a)]]

$$\frac{D_h}{D_0}\Big|_e^2 = \frac{\sin\left(\frac{\vartheta}{2} + \varepsilon_e\right)}{\sin\left(\frac{\vartheta}{2} - \varepsilon_e\right)} = \frac{\gamma_0}{|\gamma_h|} e^{-2v}. \tag{V, 15a}$$

Hingegen gilt für das reflektierte Wellenfeld [oberes Vorzeichen in [II; (33a)]]:

$$\left|\frac{D_h}{D_0}\right|_r^2 = \frac{\sin\left(\frac{\vartheta}{2} + \varepsilon_r\right)}{\sin\left(\frac{\vartheta}{2} - \varepsilon_r\right)} = \frac{\gamma_0}{|\gamma_h|} e^{2v}. \tag{V, 15b}$$

In den folgenden Überlegungen behalten wir die in III gemachte Annahme bei, die einfallende Strahlung sei entweder in der Ebene, die durch $\mathfrak{K}_0$ und $\mathfrak{K}_h$ führt, polarisiert ($C < 1$), oder senkrecht dazu ($C = 1$). Greifen wir uns aus dem einfallenden Bündel einen bestimmten Strahl heraus (ψ_0 fest), so gehört zu diesem ein bestimmter Wert β_r und nach (14) ein gewisses v, dem nach (15) zwei verschiedene Werte, ε_e und ε_r, zugeordnet sind. Ein bestimmter Strahl im einfallenden Bündel* erzeugt somit zwei Strahlen im Gitter, einen eindringenden und einen zweiten, der an der unteren Grenzfläche reflektiert wird. Beide unterliegen im allgemeinen verschieden starker Absorption. Nur im Fall $\gamma_0 = |\gamma_h|$ folgt aus (15) $\varepsilon_e = -\varepsilon_r$. Eindringender und reflektierter Strahl liegen dann spiegelbildlich zur Netzebene und werden, da $\mu_{\mathfrak{S}}$ symmetrisch in ε ist, gleich stark geschwächt. Infolge des kleinen Nenners in (14) ($|\overline{\Phi}_h| \approx 10^{-6}$**) [*13*] ist $\mathfrak{Cof}\, v$ und damit auch die Exponentialfunktion in (15) stark veränderlich mit kleinen Schwankungen in β_r bzw. ψ_0. Durchläuft ψ_0 den Interferenzbereich, so ändert sich ε im oben angegebenen Intervall [vgl. (12)], das je nach der Größe des Beugungswinkels $\vartheta/2$ mehrere Grade umfassen kann. Enthält daher das einfallende Bündel alle möglichen — den ganzen Interferenzbereich umfassende — Werte ψ_0, so entstehen im Gitter zwei Strahlenfächer — ein eindringender und ein reflektierter — mit einem Öffnungswinkel des in (12) angegebenen Intervalls, solange wir von der Absorption absehen. — Würde man den Bereich anomal starker Absorption betrachten, so würde sich zeigen, daß ebenfalls ein eindringender und ein reflektierter Fächer entsteht, deren Öffnungswinkel durch (12) gegeben sind (vgl. Ende von III).

* Hierbei wird von der natürlichen Linienbreite der einfallenden Welle abgesehen, die auch bei einer streng eben einfallenden Welle eine fächerhafte Verteilung der Strahlung im Gitter bewirken würde.

** Für den Reflex (200) und einfallende Mo K_α-Strahlung.

Die Frage wie nahe ε an φ gelegen sein darf, ohne die Gültigkeit von (11) zu verletzen, kann nun beantwortet werden. Mit (14) und (15) läßt sich nämlich eine Beziehung zwischen x und ε herstellen. Setzt man die für die Gültigkeit der Entwicklung [IV; (2)] gerade noch zulässigen x-Werte in (14) ein, so kann man nach Einsetzen von (14) in (15) dasjenige ε_e bzw. ε_r bestimmen, für das die Näherung (11) gerade noch gilt. Für die Experimente interessiert besonders der Fall $\gamma_0 = |\gamma_h|$. Für $\gamma_0 = |\gamma_h|$ folgt aus (14) und (15):

$$\sin \varepsilon = \sin \frac{\vartheta}{2} \sqrt{\frac{x^2 - 1}{x^2 - \sin^2 \frac{\vartheta}{2}}}. \tag{V, 16}$$

Mit den x-Werten in der Tabelle 1 in II berechnen sich nach (16) die dort angegebenen ε-Werte für in der Nähe des Totalreflexionsgebiets liegende Strahlen. Die dort angegebenen relativen Fehler in σ müssen mit denjenigen von $\mu_{\mathfrak{S}}$ übereinstimmen, da $\mu_{\mathfrak{S}}$ aus der Näherung σ gewonnen wurde und $\mu_{\mathfrak{S}}$ zu σ proportional ist. Nach Kenntnis von ε kann man die Abstände AA', EE' usw. in Fig. 2 geometrisch konstruieren.

Nach (11) werden spiegelbildlich zur Netzebene liegende Strahlen in ein und demselben Fächer mit gleichem $\mu_{\mathfrak{S}}$ geschwächt, falls keiner der Strahlen der Richtung parallel zur Oberfläche zu nahe kommt (Totalreflexionsbereich). Außerhalb des Interferenzbereichs einfallende Strahlung regt im Gitter die D_h-Komponente nicht an, und die einfallende Strahlung fällt mit der Strahlrichtung im Gitter zusammen. Wie bereits oben erwähnt wurde, genügt ein kleiner Öffnungswinkel im einfallenden Bündel, um den ganzen Interferenzbereich, und somit den gesamten Strahlenfächer im Gitter, zu erzeugen. Sämtliche Strahlen in diesem Bündel fallen also nahezu unter dem gleichen Winkel ins Gitter ein. Greift man einen einfallenden Strahl am Rande des Interferenzbereichs heraus, so fällt dieser im Gitter mit dem Randstrahl des Fächers zusammen und schließt nahezu den Winkel $\varepsilon_e = -\vartheta/2$ mit der Netzebene ein. Wie zu erwarten, wird dieser Randstrahl des Fächers nach (11a) mit normalem μ geschwächt. Natürlich kann es dann auch keinen reflektierten Interferenzstrahl geben, was [III; (13a)] bestätigt, wenn wir dort $v = \infty$ setzen. Außerhalb des Totalreflexionsgebiets ist im ganzen Interferenzbereich $\mu_{\mathfrak{S}} < \mu$. Die Strahlung im Fächer wird übernormal vom Gitter durchgelassen. Diese Erscheinung macht sich in Gittern mit Symmetriezentrum ($\cos \nu_h = 1$) und für den Strahlungsanteil, dessen Polarisationsebene senkrecht zur Einfallsebene liegt ($C = 1$), besonders stark bemerkbar. Außerdem ist die anomale Durchlässigkeit abhängig von dem Verhältnis $\left|\frac{\chi_{ih}}{\chi_{i0}}\right|$ [vgl. IV; (1)]. Je näher dieser Wert bei eins liegt, um so kleiner wird $\mu_{\mathfrak{S}}$.

Es soll nun untersucht werden, welcher Strahl im Fächer mit dem kleinsten $\mu_{\mathfrak{S}}$ geschwächt wird. Zu diesem Zweck bilden wir die Ableitung $\left(\frac{d\mu_{\mathfrak{S}}}{d\varepsilon}\right)_{\varepsilon=\varepsilon_{\min}}$ und setzen sie gleich Null. Aus (11) folgt hierfür:

$$-\sin\varepsilon\left\{1-\frac{|A|\cos\varepsilon}{\sin\frac{\vartheta}{2}\sqrt{\sin^2\frac{\vartheta}{2}-\sin^2\varepsilon}}\right\}=0.$$

Hieraus ergibt sich zunächst ein Extremum an der Stelle $\varepsilon=0$. Ist $|A|>\sin^2\frac{\vartheta}{2}$, so ist der Wert der Klammer stets negativ, also muß wegen des Faktors $-\sin\varepsilon$ gelten:

$$\frac{d\mu_{\mathfrak{S}}}{d\varepsilon}\begin{cases}>0 & \text{für} \quad \varepsilon>0\\ <0 & \text{für} \quad \varepsilon<0.\end{cases}$$

Dann hat aber $\mu_{\mathfrak{S}}$ an der Stelle $\varepsilon=0$ ein Minimum.

Ist $|A|<\sin^2\frac{\vartheta}{2}$, so wird die Klammer an der Stelle $\varepsilon=0$ positiv, woraus $\left(\frac{d^2\mu_{\mathfrak{S}}}{d\varepsilon^2}\right)_{\varepsilon=0}<0$ und ein Maximum von $\mu_{\mathfrak{S}}$ an der Stelle $\varepsilon=0$ folgt. Liegt aber hier ein Maximum, dann muß dort wo die Klammer verschwindet, ein Minimum von $\mu_{\mathfrak{S}}$ liegen. Die Klammer wird Null, wenn

$$\sin^2\varepsilon=\frac{\sin^4\frac{\vartheta}{2}-A^2}{\sin^2\frac{\vartheta}{2}-A^2} \tag{V, 17}$$

ist.

Wir fassen zusammen:

Fall a. $|A|=c\left|\frac{\chi_{ih}}{\chi_{i0}}\right||\cos\nu_h|>\sin^2\frac{\vartheta}{2}$.

Der Strahl in der Netzebene wird mit dem kleinsten $\mu_{\mathfrak{S}}$ geschwächt. Mit $\varepsilon=0$ wird (11):

$$(\mu_{\mathfrak{S}})_{\min}=\frac{\mu}{\cos\frac{\vartheta}{2}}(1-|A|)^{*}. \tag{V, 18}$$

Fall b. $|A|=C\left|\frac{\chi_{ih}}{\chi_{i0}}\right||\cos\nu_h|<\sin^2\frac{\vartheta}{2}$.

Es gibt zwei zur Netzebene symmetrisch liegende Strahlen, die mit dem kleinsten $\mu_{\mathfrak{S}}$ geschwächt werden. Ihre Lage ergibt sich aus (17). Nach Einsetzen von (17) in (11) folgt für ihren Absorptionskoeffizienten:

$$(\mu_{\mathfrak{S}})_{\min}=\mu\sqrt{1-\frac{A^2}{\sin^2\frac{\vartheta}{2}}}. \tag{V, 19}$$

---

* Diese Formel (mit $C=1=|\cos\nu_h|$) ist identisch mit einer von G. BORRMANN auf anschauliche Weise abgeleiteten [4].

VI. Die Energieverteilung im Strahlenfächer

Wie in V gezeigt wurde, erzeugt ein schwach divergent ins Gitter einfallendes interferenzfähiges Röntgenstrahlbündel zwei Strahlenfächer im Kristall. Der eine entsteht an der Eintrittsstelle E der Strahlung, während der zweite an der unteren Grenzfläche in der Umgebung von A seinen Ursprung hat. Jeder Strahl im Gitter wird längs seines Weges durch den Kristall mit einem bestimmten μ_ε geschwächt, dessen Größe von dem Winkel ε zwischen Strahl und Netzebene abhängt. Greift man einen dieser Strahlen heraus, so kann man aus der Größe seines Absorptionskoeffizienten zwar den Bruchteil berechnen auf den seine Energie nach Durchtritt durchs Gitter geschwächt worden ist, nicht jedoch die absolute Größe der Energie des austretenden Strahls. Um hierüber eine Aussage machen zu können, muß die Energieverteilung innerhalb der Strahlenfächer untersucht werden. Wir nehmen konstante Intensität in allen Richtungen des einfallenden Bündels an. Dann ist im Fächer — schon beim Eintritt der Strahlung in den Kristall, bevor also die Absorption zu wirken beginnt — die Energieverteilung eine Funktion der Strahlrichtung, infolge der Grenzbedingungen für die Eintrittsfläche.

Wir behalten die bisherigen Vereinfachungen bei: die einfallende Strahlung sei streng monochromatisch und entweder in der Strahlenebene oder senkrecht dazu polarisiert, die Strahlenebene senkrecht zur Kristalloberfläche. Die Divergenz des einfallenden Bündels in der Strahlenebene sei größer als der Winkelbereich der Interferenz. Von der im Experiment stets vorhandenen, senkrecht zur betrachteten Strahlenebene gerechneten Divergenz, die $\mathfrak{K}_0^{(a)}$ ein Stück des Einfallskegel zu beschreiben erlaubt, sehen wir ab, um ein ebenes Problem betrachten zu können. Ohne Beschränkung der Allgemeinheit darf man sich den Ursprung des divergenten Strahlenbündels in die Kristalloberfläche verlegt denken, da im folgenden die auf das Winkelelement $d\varepsilon$ bezogene Energiedichte im Strahlenfächer interessiert. Es wird daher angenommen, daß sämtliche Strahlung von einem Oberflächenelement Δq des Kristalls ausgeht (s. Fig. 6). Die von Δq pro Zeiteinheit im Zeitmittel in den Winkel π emittierte Energie ist:

$$E = K\,\Delta q$$

(K = pro Flächeneinheit der Eintrittsfläche in den Winkel π emittierte Energie). Bildet ein aus dem Bündel herausgegriffener Strahl den Winkel ψ_0 mit dem Oberflächenlot, so strömt im Winkelbereich zwischen ψ_0 und $\psi_0 + d\psi_0$ die Energie

$$dE^{(a)} = K\,\gamma_0\,\Delta q\,d\psi_0 \qquad (\gamma_0 = \cos\psi_0) \tag{VI, 1}$$

ins Gitter. Wir wollen nun untersuchen, in welcher Weise sich das an einer bestimmten Netzebene interferierende Bündel (1) auf ein im Bereich

zwischen ε und $\varepsilon + d\varepsilon$ gelegenes Fächerelement verteilt (s. Fig. 6). Zuvor muß man sich jedoch fragen, ob überhaupt die dynamische Theorie auf divergente Strahlenbündel angewandt werden darf. Dies scheint zunächst zweifelhaft, da die dynamischen Grundgleichungen (vgl. S. 287 [*12*]) unter der Voraussetzung ebener Wellen abgeleitet wurden. Es besteht jedoch eine Möglichkeit, die Theorie auf nichtebene Wellen anzuwenden. Man kann sich nämlich das den Interferenzbereich umfassende Bündel durch Überlagerung unendlich vieler miteinander inkohärenter, nahezu ebener Wellen zusammengesetzt denken [*5*], [*14*]. Ein

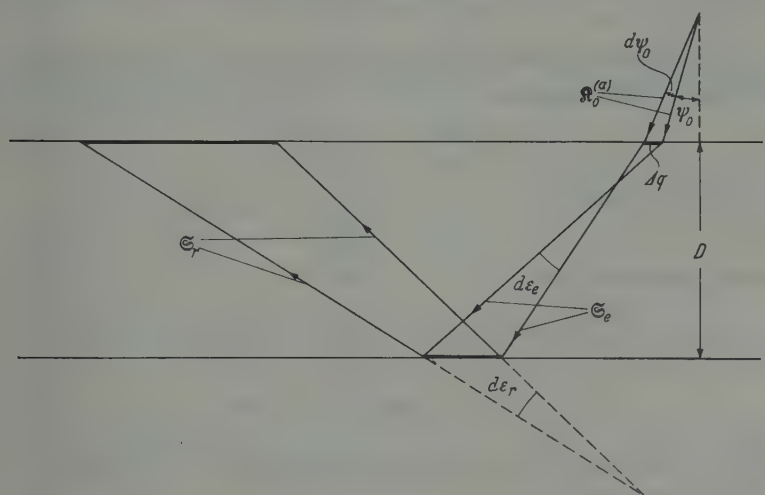


Fig. 6. Zur Energieverteilung im Strahlenfächer. Mit wachsendem ψ_0 dreht sich der POYNTING-Vektor im eindringenden Strahlenfächer in die Richtung der einfallenden Strahlung (s. Fußnote auf S. 156)

solches quasiparalleles Bündel transportiert pro Zeiteinheit die Energie (1) ins Gitter. Auf jedes einzelne dieser Bündel lassen sich aber die Gesetze der dynamischen Theorie anwenden. Ferner müssen in Δq eine für die Gültigkeit der dynamischen Theorie ausreichende Anzahl von Atomen vorhanden sein.

In den vorangegangenen Abschnitten war $|D_0^{(a)}|^2$ die Intensität der einfallenden ebenen Welle, während die unter dem Winkel ψ_0 von Δq pro Zeiteinheit ins Gitter transportierte Energie durch

$$\Delta E = \frac{c}{8\pi} \gamma_0 |D_0^{(a)}|^2 \Delta q \qquad \text{(VI, 2)}$$

gegeben war. Durch Vergleich von (1) mit (2) folgt, daß man beim Übergang von ebenen zu quasiebenen Wellen

$$\frac{c}{8\pi} |D_0^{(a)}|^2 = K\, d\psi_0 \qquad \text{(VI, 3)}$$

zu setzen hat.

Wir werden nun die Energieverteilung des in E eindringenden Strahlenfächers (zunächst ohne Einwirkung der Absorption) untersuchen. Aus [III; (13b)] folgt mit (3) unter Berücksichtigung von [II; (34)] rein formal:

$$dE = (\mathfrak{S}_{e\mathfrak{z}})\,\Delta q\,d\psi_0 = K\cdot\gamma_0\,(1 - e^{-2v})\,\Delta q\,d\psi_0. \qquad \text{(VI, 4)}$$

dE ist die pro Zeiteinheit in dem zu berechnenden Intervall zwischen ε_e und $\varepsilon_e + d\varepsilon_e$ ins Gitter flutende Energie. Nun führen wir ε_e in (4) ein. Zunächst interessiert eine Zuordnung zwischen $d\psi_0$ und $d\varepsilon_e$ der Art

$$d\psi_0 = f(\varepsilon_e)\,d\varepsilon_e. \qquad \text{(VI, 5)}$$

$f(\varepsilon_e)$ läßt sich mit den Gleichungen der dynamischen Theorie explizit bestimmen. Wir schreiben:

$$f(\varepsilon_e) = \frac{d\psi_0}{d\varepsilon_e} = \frac{d\psi_0}{d\beta_r}\,\frac{d\beta_r}{d(e^v)}\,\frac{d(e^v)}{d\varepsilon_e}. \qquad \text{(VI, 6)}$$

Aus [V; (13)] folgt für:

$$\frac{d\psi_0}{d\beta_r} = \frac{1}{2\sin\vartheta}. \qquad \text{(VI, 7)}$$

Ferner ist nach [V; (14)]:

$$\beta_r = C\sqrt{\Phi_h\,\frac{|\gamma_h|}{\gamma_0}}\,(e^v + e^{-v}), \qquad \text{(VI, 8)}$$

womit in (6)

$$\frac{d\beta_r}{d(e^v)} = C\sqrt{\Phi_h\,\frac{|\gamma_h|}{\gamma_0}}\,(1 - e^{-2v}) \qquad \text{(VI, 9)}$$

wird. Nun ist noch der letzte Differentialquotient in (6) zu bestimmen. Aus [V; (15a)] folgt

$$\frac{d(e^v)}{d\varepsilon_e} = -\frac{1}{2}\sqrt{\frac{\gamma_0}{|\gamma_h|}}\,\frac{\sin\vartheta}{\sin^2\left(\frac{\vartheta}{2} + \varepsilon_e\right)}\sqrt{\frac{\sin\left(\frac{\vartheta}{2} + \varepsilon_e\right)}{\sin\left(\frac{\vartheta}{2} - \varepsilon_e\right)}}, \qquad \text{(VI, 10)}$$

Mit (7), (9) und (10) wird (5) unter Berücksichtigung von [V; (15a)]

$$d\psi_0 = -\frac{C\sqrt{\Phi_h}\left[\gamma_0\sin\left(\frac{\vartheta}{2} - \varepsilon_e\right) - |\gamma_h|\sin\left(\frac{\vartheta}{2} + \varepsilon_e\right)\right]}{4\gamma_0\left(\sin^2\frac{\vartheta}{2} - \sin^2\varepsilon_e\right)^{\frac{3}{2}}}\,d\varepsilon_e. \qquad \text{(VI, 11)*}$$

(11) gilt aber auch als Beziehung zwischen $d\psi_0$ und $d\varepsilon_r$. Hierbei wäre ε_e durch ε_r zu ersetzen. Man hätte dann bei der Ableitung von (11)

* Das negative Vorzeichen in (11) bewirkt eine Drehung des POYNTING-Vektors mit wachsendem ψ_0 in Richtung der einfallenden Strahlung (vgl. Fig. 6). Dies hat eine Überkreuzung der Strahlen im eindringenden Fächer zur Folge. Der Faktor $\sqrt{\Phi_h} = 2\cdot 10^{-6}$ (Mo K_α-Strahlung) in (11) bewirkt abseits des Fächerrandes ($\varepsilon_e = -\vartheta/2$) eine große Änderung von ε_e bei Variation des Einfallswinkels um kleine Beträge.

statt [V; (15a)] die Beziehung [V; (15b)] zu berücksichtigen. Nach Einsetzen von (11) und [V; (15a)] folgt aus (4):

$$dE = \frac{C}{4\gamma_0}\sqrt{\Phi_h}\,K\,\Delta q\,\frac{\left[\gamma_0 \sin\left(\frac{\vartheta}{2}-\varepsilon_e\right) - |\gamma_h| \sin\left(\frac{\vartheta}{2}+\varepsilon_e\right)\right]^2}{\sin\left(\frac{\vartheta}{2}-\varepsilon_e\right)\left(\sin^2\frac{\vartheta}{2}-\sin^2\varepsilon_e\right)^{\frac{3}{2}}}\,|d\varepsilon_e|. \quad \text{(VI, 12)}$$

Für die pro Zeit- und Winkeleinheit in Richtung ψ_0 einfallende Energie ergibt sich aus (1)

$$\frac{dE^{(a)}}{d\psi_0} = S^{(a)} = K\gamma_0\,\Delta q \quad \text{(VI, 13)}$$

($S^{(a)}$-Energiedichte im einfallenden Bündel). Bezeichnet man entsprechend die Energiedichte im Strahlenfächer mit $S_{0e} = dE/|d\varepsilon_e|$, so folgt aus (12) mit (13)

$$S_{0e} = \frac{C\,S^{(a)}}{4\gamma_0^2}\sqrt{\Phi_h}\,\frac{\left[\gamma_0 \sin\left(\frac{\vartheta}{2}-\varepsilon_e\right) - |\gamma_h| \sin\left(\frac{\vartheta}{2}+\varepsilon_e\right)\right]^2}{\sin\left(\frac{\vartheta}{2}-\varepsilon_e\right)\left(\sin^2\frac{\vartheta}{2}-\sin^2\varepsilon_e\right)^{\frac{3}{2}}}. \quad \text{(VI, 14)}$$

(der Index „0" weist darauf hin, daß die Absorption nicht berücksichtigt ist).

Unter Verwendung von [V; (15b)] und (11) erhalten wir aus [III; (13a)] für die Energiedichte im reflektierten Strahlenfächer:

$$S_{0r} = \frac{C\,S^{(a)}}{4|\gamma_h|^2}\,|\Phi_h\,\frac{\sin\left(\frac{\vartheta}{2}-\varepsilon_r\right)\left[\gamma_0 \sin\left(\frac{\vartheta}{2}-\varepsilon_r\right) - |\gamma_h| \sin\left(\frac{\vartheta}{2}+\varepsilon_r\right)\right]^2}{\sin^2\left(\frac{\vartheta}{2}+\varepsilon_r\right)\left(\sin^2\frac{\vartheta}{2}-\sin^2\varepsilon_r\right)^{\frac{3}{2}}}. \quad \text{(VI, 15)}$$

(14) und (15) beschreibt diejenige Energie pro Winkelelement $d\varepsilon$, die pro Zeiteinheit im Intervall zwischen ε und $\varepsilon + d\varepsilon$ im eindringenden bzw. reflektierten Strahlenfächer ohne Absorption fluten würde. Zunächst fällt auf, daß S_{0e} und S_{0r} bei Annäherung der Strahlrichtung an die Ränder des Fächers stark zunimmt. Fig. 7 zeigt die Energieverteilung im eindringenden Fächer unter der Annahme einfallender CuK_α-Strahlung ($\vartheta/2 = 14{,}7°$); $\gamma_0 = |\gamma_h|$). Für $\varepsilon_e = -\vartheta/2$ bzw. $\varepsilon_r = +\vartheta/2$ würde S_{0e} bzw. S_{0r} nach (14) und (15) unendlich. Dies steht offenbar im Widerspruch zu den tatsächlichen Verhältnissen. Es ist nämlich zu erwarten, daß weit außerhalb des Interferenzbereichs — also am Rande der Fächer $S_{0e} = S_0^{(a)}$ und $S_{0r} = 0$ wird. Dies besagt, daß die Energiedichte im durchgehenden Strahl gleich derjenigen im einfallenden Bündel ist, während diejenige der reflektierten Strahlung außerhalb des Interferenzbereichs verschwinden muß. Die Ursache für das Versagen von (14) und (15) an dem Rand der Fächer liegt an der schwachen Abhängigkeit des Winkels ϑ von der Einfallsrichtung der Strahlung, die wir in unseren Rechnungen nicht berücksichtigt haben. Greift man nämlich zwei

Strahlen mit verschiedenen Einfallswinkeln im einfallenden Bündel heraus, so schließen beide verschiedene Winkel mit der Netzebene ein. Zwar

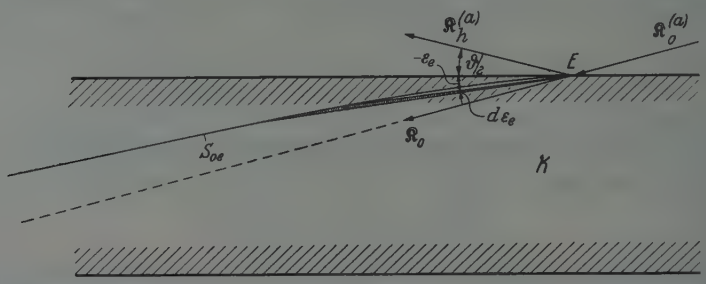


Fig. 7a. Energieverteilung als Funktion der Strahlrichtung im eindringenden Fächer (Cu K_α-Strahlung; $\gamma_0 = |\gamma_h|$ $\vartheta/2 = 14{,}7°$). Innerhalb des schraffierten $d\varepsilon_e$-Intervalls flutet die Energie $S_{0e}\, d\varepsilon_e$ ins Gitter. Man erkennt den überaus starken Anstieg von S_{0e} mit wachsendem $|\varepsilon_e|$. (S_{0e} ist nur sehr schwach gekrümmt)

unterscheiden sich die ϑ beider Strahlen nur sehr wenig voneinander, da ja der Öffnungswinkel des zur Interferenz gelangenden Strahlenbündels nur nach Bogensekunden zählt und somit auch $\vartheta/2$ nur um diesen Betrag schwankt. Deshalb ist innerhalb des Interferenzbereichs, wo eine kleine Änderung in ψ_0 eine große in ε bewirkt [vgl. Fußnote zu (11)], die Änderung in $\vartheta/2$ dagegen vernachlässigbar klein, nicht aber am Rande des Interferenzbereichs. Dort ist bei Variation von ψ_0 die Änderung in $\vartheta/2$ relativ groß gegenüber derjenigen in ε. Eine folgende Arbeit zeigt, daß an dem einen Rand der Fächer die Energiedichte in den zu erwartenden Wert übergeht, insbesondere der Öffnungswinkel des einfallenden Bündels dort gleich demjenigen im eindringenden Strahlenfächer wird. Da wir uns hier lediglich für die Energieverteilung innerhalb des Interferenzbereichs interessieren,

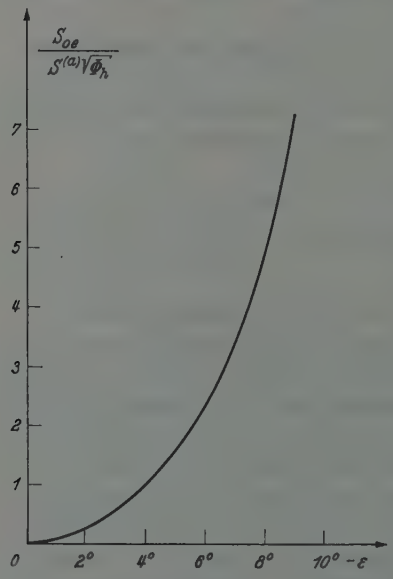


Fig. 7b. Die gleiche Darstellung in rechtwinkligen Koordinaten (zur besseren Veranschaulichung)

also für den Bereich innerhalb dessen $d\psi_0 \ll d\varepsilon$ ist, sind wir berechtigt ϑ in guter Näherung als konstant zu betrachten. Aus der Bedingung $d\psi_0 \ll d\varepsilon$ folgt aus (11) der Gültigkeitsbereich von (11), (14) und (15); innerhalb dessen wir mit konstantem $\vartheta/2$ rechnen dürfen:

$$\frac{\vartheta}{2} - |\varepsilon| \gg \sqrt[3]{\frac{C^2 \Phi_h}{16 \sin\vartheta}}.$$

Für Mo K_α-Strahlung $\left(\frac{\vartheta}{2} = 6{,}7°,\ C = 1 \text{ und } \Phi_h = 4 \cdot 10^{-12}\right)$ folgt:

$$\frac{\vartheta}{2} - |\varepsilon| \gg 0{,}006°.$$

Wie sieht die Energieverteilung der das Gitter verlassenden Strahlung aus?

Nach Multiplikation von [III; (11)] mit $\frac{c}{8\pi}\gamma_0 \Delta q$ folgt unter Berücksichtigung von (3) bei Vernachlässigung der Absorption:

$$dE_0^{(d)} = K\gamma_0 (1 - e^{-2v})^2 \Delta q\, d\psi_0. \tag{VI, 16}$$

Die Energie (16) verteilt sich auf das Fächerelement $d\varepsilon_e$. Entsprechend den obigen Bezeichnungen für die Energiedichte im Fächer gilt

$$S_0^{(d)} = \frac{dE_0^{(d)}}{d\varepsilon_e}, \tag{VI, 17}$$

wobei $S_0^{(d)}$ die Energie ist, die pro Zeiteinheit und Winkelelement in der Umgebung der Stelle A das Gitter verläßt. Aus [III; (11)] folgt mit (11) und [V; (15a)]:

$$S_0^{(d)} = \frac{C\,S^{(a)}}{4\gamma_0^3}\sqrt{\Phi_h}\,\frac{\left[\gamma_0 \sin\left(\frac{\vartheta}{2} - \varepsilon_e\right) - |\gamma_h| \sin\left(\frac{\vartheta}{2} + \varepsilon_e\right)\right]^3}{\sin^2\left(\frac{\vartheta}{2} - \varepsilon_e\right)\left[\sin^2\frac{\vartheta}{2} - \sin^2\varepsilon_e\right]^{\frac{3}{2}}}. \tag{VI, 18}$$

Entsprechend folgt aus [III; (21)] mit (11) und [V; (15b)] für die Energiedichte der in der Umgebung E' das Gitter verlassenden Strahlung:

$$S_0^{(a)'} = \frac{C\,S^{(a)}}{4\,|\gamma_h|^3}\sqrt{\Phi_h}\,\frac{\left[|\gamma_h| \sin\left(\frac{\vartheta}{2} + \varepsilon_r\right) - \gamma_0 \sin\left(\frac{\vartheta}{2} - \varepsilon_r\right)\right]^3}{\sin^3\left(\frac{\vartheta}{2} + \varepsilon_r\right)\left[\sin^2\frac{\vartheta}{2} - \sin^2\varepsilon_r\right]^{\frac{3}{2}}} \sin\left(\frac{\vartheta}{2} - \varepsilon_r\right). \tag{VI, 19}$$

Auch hier nimmt sowohl $S_0^{(d)}$ als auch $S_0^{(a)'}$ in der Nähe der Ränder stark zu [6]. (18) und (19) werden im gleichen Bereich ungültig wie vorher (14) und (15).

Bei Berücksichtigung der Absorption sind die Größen S_{0e}, S_{0r}, $S_0^{(d)}$ und $S_0^{(a)'}$ mit der entsprechenden Exponentialfunktion in [III; (13b)], [III; (13a)], [III; (11)] und [III; (21)] zu multiplizieren. Man kann noch das dort auftretende σ durch $\mu_{\mathfrak{S}}$ ersetzen, wenn man

$$\sigma z = \mu_{\mathfrak{S}} l$$

berücksichtigt (l-Strahlweg im Gitter). Es sei hier nur die Energieverteilung im eindringenden Strahlenfächer notiert, da ähnliches für alle anderen obigen Größen gilt. Es wird:

$$S_e = S_{0e}\, e^{-\mu_{\mathfrak{S}e} l}.$$

Mit Absorption wird die Energieverteilung eine andere als früher, da $\mu_{\mathfrak{S}e}$ ebenso wie S_{0e} richtungsabhängig ist. Wie am Schluß von V gezeigt wurde, besitzt $\mu_{\mathfrak{S}}$ im allgemeinen ein Minimum in der Netzebene. Mit zunehmender Eindringtiefe wird daher die in der Umgebung der Netzebene flutende Strahlung bevorzugt vom Gitter durchgelassen, während

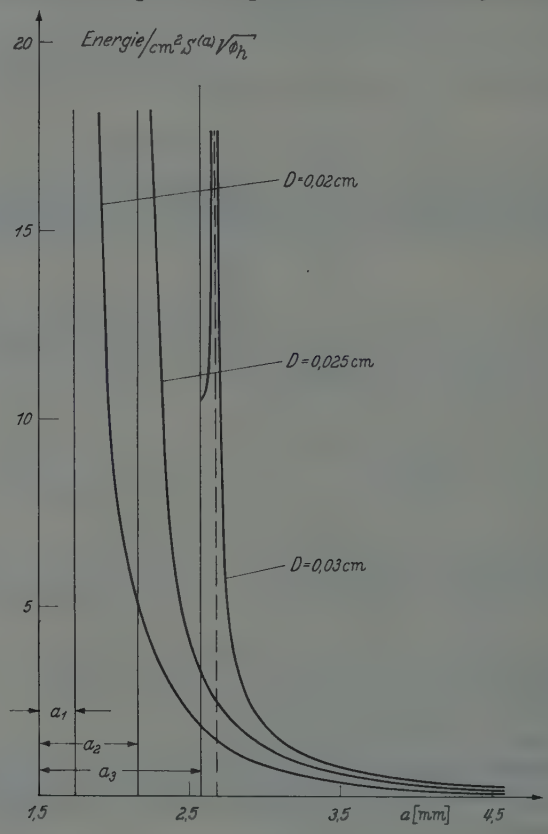


Fig. 8a u. b. Energieverteilung der austretenden Strahlung an der Plattenbegrenzung bei veränderlicher Plattendicke D (Mo K_α-Strahlung $\vartheta/2 = 6{,}7°$, Abstand Antikathode-Kristall 20 cm). a mißt den Abstand senkrecht zum Plattenlot zwischen Ein- und Austrittsstelle der Strahlung. Mit zunehmender Plattendicke verschieben sich die Kurven — infolge der längeren Strahlwege im Gitter — zu größeren a-Werten hin. a Energieverteilung an der Austrittsfläche $z = D$. Die Parallelen im Abstand a_1, a_2, a_3 zur Ordinate geben die Lage der Schnittpunkte des Fächerrandes mit der betreffenden Austrittsfläche an. Nur bei der 0,3 mm Platte läßt sich — infolge der starken Absorption — die Energiedichte am Rande des Fächers in der Zeichnung angeben

die weiter außerhalb liegenden Strahlen stärkerer Absorption unterliegen. In Fig. 8 ist die Energie/Flächeneinheit der austretenden Strahlung in Abhängigkeit von der Austrittstelle für drei verschiedene Plattendicken aufgetragen. Es wurde Mo K_α-Strahlung angenommen ($\mu = 22\,\text{cm}^{-1}$ $\gamma_0 = |\gamma_h|$, $\vartheta/2 = 6{,}7°$). Die Energieverteilung der Strahlung in der Um-

gebung von A an der Grenzfläche $z = D$ (vgl. Fig. 8a) steigt erheblich am Rande des Fächers an, und zwar um so stärker, je kleiner die Plattendicke ist. Hier überwiegt bei weitem die starke Bündelung der Strahlung in der Nähe von $\varepsilon_e = -\frac{\vartheta}{2}$ gegenüber der Richtungsabhängigkeit von $\mu_{\mathfrak{S}_e}$.

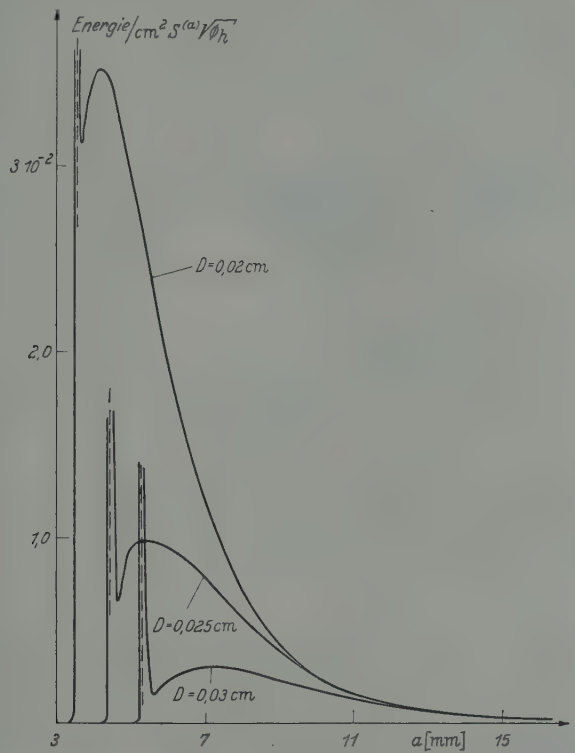


Fig. 8 b. Energieverteilung nach Reflexion, an der Grenzfläche $z = 0$. Nahezu senkrechter Anstieg am Rande des Fächers

Bei der in E', an der Grenzfläche $z = D$ reflektierten, oben austretenden Strahlung macht sich hingegen das Absorptionsminimum schon stärker bemerkbar, und zwar mit der Plattendicke steigend (vgl. Fig. 8b). Das Maximum der Kurve verschiebt sich mit zunehmender Dicke in Richtung des Strahls kleinster Schwächung. In der Nähe vom Rande des Fächers überwiegt wiederum die starke Bündelung der Strahlung gegenüber dem Einfluß der Absorptionsminimums*.

* Die Ordinaten in Fig. 8 berechnen sich unmittelbar abseits des Randes der Fächer aus (18) und (19) unter Berücksichtigung der Absorption nach Division des von dem Fächerelement $d\varepsilon_e$ bzw. $d\varepsilon_r$ ausgeschnittenen Flächenelementes an der Grenzfläche $z = D$ bzw. $z = 0$. Die Funktionswerte in unmittelbarer Nähe des

Geht man zu immer größeren Kristalldicken über, so bestimmt schließlich der Einfluß der richtungsabhängigen Absorption die Energieverteilung im Gitter alleine. Die das Gitter verlassende Strahlung läge dann in der Umgebung des Strahls, der mit dem kleinsten σ geschwächt wird. Mit Hilfe einer geometrischen Konstruktion werden die Verhältnisse in einem Kristall genügender Dicke leicht durchschaubar. Greift man einen bestimmten Strahl im eindringenden Fächer heraus, so ist dieser nach Durchlaufen der Strecke $l = 1/\mu_{\mathfrak{S}_e}$ auf den $1/e$ten Teil geschwächt worden. Das gleiche gilt für alle anderen Strahlen des Fächers. Trägt man $1/\mu_{\mathfrak{S}_e}$ für alle Strahlen des Fächers als Funktion der Strahlrichtung auf, so ergibt sich eine Kurve gleicher Schwächung, die von $-\vartheta/2$ bis nahezu zur Oberfläche reicht. Dies ist in Fig. 9 für $\vartheta/2 = 45°$ $(A = 0{,}6)$ geschehen (ausgezogene Kurve). An Stellen außerhalb dieser birnenförmigen Kurve ist die Strahlung stärker geschwächt als auf der Kurve selbst. Legt man daher eine Parallele zur unteren Kristallbegrenzungsfläche als Tangente an die Kurve gleicher Schwächung, so erleidet derjenige Strahl, der durch den Berührpunkt T läuft, kleinste Absorption im Gitter. Damit ist die Richtung des Strahls kleinster Schwächung bestimmt. Sein Absorptionskoeffizient folgt aus dem Abstand $\overline{ET}$ zu: $\mu_{\mathfrak{S}_e} = 1/\overline{ET}$. Nach der Verknüpfungsgleichung zwischen σ und $\mu_{\mathfrak{S}}$ [vgl. V; (1)] ist $1/\sigma_e$ die Projektion von $\overline{ET}$ auf die Plattennormale. Das gleiche gilt natürlich auch für beliebige $1/\mu_{\mathfrak{S}_e}$-Werte des Fächers. Da im Bereich anomal schwacher Absorption $1/\mu_{\mathfrak{S}_e} > 1/\mu$ ist, muß aber

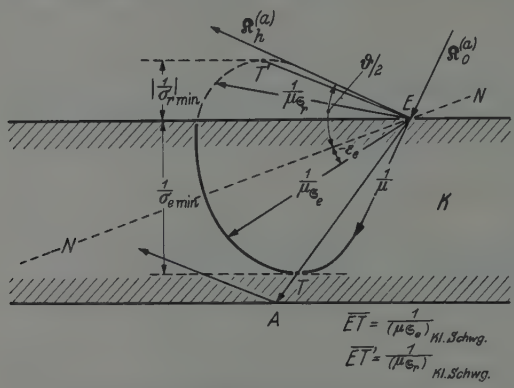


Fig. 9. Kurve gleicher Schwächung A [nach IV; (1)] $= 0{,}6$, $\vartheta = 90°$, für den eindringenden Strahl (ausgezogene Kurve) und für den reflektierten Strahl (gestrichelte Kurve). Der Definitionsbereich von $1/\mu_{\mathfrak{S}}$ endet in der Nähe der Oberfläche (Totalreflexionsbereich). Der in A reflektierte Strahl liegt parallel zu $\overline{ET'}$. $\overline{ET}$ bzw. $\overline{ET'}$ Richtung des eindringenden bzw. reflektierten Strahls kleinster Schwächung

Randes und dort selbst wurden aus Beziehungen errechnet, die in einer folgenden Arbeit diskutiert werden. Es sei nur erwähnt, daß in diesem Bereich der Abstand zwischen Antikathode und Kristall in die Rechnung eingeht. Es fällt auf, daß die Funktionen längs der gestrichelten Geraden unendlich große Werte annimmt. Dort, in der Nähe vom Rande des Interferenzbereichs, vereinigt sich die auf ein Flächenelement der Eintrittsfläche auftreffende Strahlung in einem Punkt der Austrittsfläche, und die auf die Flächeneinheit bezogene Energie wird deshalb hier unendlich groß. Diese Konvergenz der Strahlung an den Grenzflächen ist eine Folge der Überkreuzung der Strahlen im Gitter (vgl. Fig. 6).

auch $1/\sigma_e > 1/\sigma_n$ sein. Daraus folgt, daß tatsächlich $\sigma < \sigma_n$ ist, womit der fehlende Beweis von S. 143 nachgeholt wurde*.

Welche Richtung besitzt nun der in A reflektierte Strahl kleinster Schwächung?

In Fig. 9 wurde auch $1/\mu_{\mathfrak{S}r}$ über dem reflektierten Strahlenfächer aufgetragen (gestrichelte Kurve), den man sich dort von E in den Punkt A verschoben denken muß. Diese Kurve ist das an der Netzebene gespiegelte Bild der Funktion $1/\mu_{\mathfrak{S}e}$ und ist ebenso wie $1/\mu_{\mathfrak{S}e}$ in der Nähe der Oberfläche (Rand des Totalreflexionsbereichs) nicht mehr durch [V; (11)] definiert. Der Kurve $1/\mu_{\mathfrak{S}r}$ kommt keine so unmittelbar anschauliche Bedeutung zu wie derjenigen für die eindringende Strahlung, da ja bereits die Stärke des reflektierten Strahls von $\mu_{\mathfrak{S}e}$ abhängt. Jedoch läßt sich auch hier — wie sogleich begründet wird — der reflektierte Strahl kleinster Schwächung mit Hilfe der Tangentenkonstruktion finden. Wir müssen nur jetzt die Parallele zur Plattenbegrenzung an die Kurve $1/\mu_{\mathfrak{S}r}$ als Tangente anlegen. Dann ist der Strahl $\overline{ET'}$ derjenige im reflektierten Fächer, der minimal absorbiert wird.

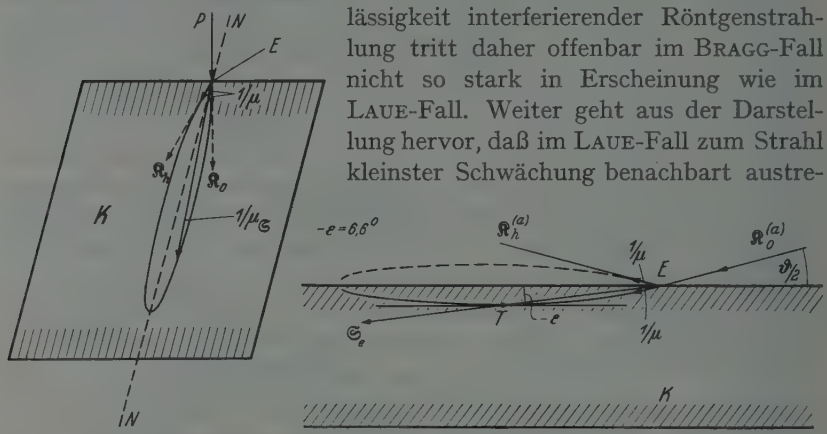
Begründung. Die Intensität der reflektierten Strahlung ist nach [III; (21)] wesentlich bestimmt durch die Größe des Exponenten $\sigma_e - \sigma_r$. Sein Minimum liegt an der Stelle x bzw. ε_r, wo auch $|\sigma_r|$ seinen kleinsten Wert annimmt [vgl. IV; (7)]. $1/\sigma_{r\,\min}$ ist aber gerade die Projektion von $\overline{ET'}$ auf die Plattennormale. Somit legt die Richtung von $\overline{ET'}$ denjenigen Strahl fest, der mit dem kleinsten $\sigma_e - \sigma_r$ geschwächt wird.

Eine wesentliche Eigenschaft des auf den Energieweg bezogenen Absorptionskoeffizienten ist seine Unabhängigkeit vom Winkel φ. Dies hat zur Folge, daß die Kurve gleicher Schwächung bei Beobachtung einer bestimmten Interferenz ($\vartheta/2$ fest) ihre Form behält, wenn man die Lage der Eintrittsfläche ändert, was z.B. durch Anschleifen der beiden Begrenzungsflächen geschehen kann. Die Eindringkurve taucht dann mehr oder weniger in den Kristall ein und die Gestalt der Kurve bleibt selbst beim Übergang zum LAUE-Fall erhalten [2]. Im LAUE-Fall taucht dann die Kurve vollständig in den Kristall ein [7]. In VII soll der Übergang vom LAUE- zum BRAGG-Fall näher untersucht werden.

Fig. 10 zeigt eine Gegenüberstellung von LAUE- und BRAGG-Fall im Kalkspatgitter. Beide Fälle beziehen sich auf den stärksten Reflex erster Ordnung (200) an einer zur Spaltfläche parallelen Netzebene. Für einfallende CuK_α-Strahlung ist dort die Kurve gleicher Schwächung aufgetragen ($\vartheta/2 = 14{,}7°$). Im LAUE-Fall (Fig. 10a) bildet die Netzebene mit der Oberfläche den Winkel $\varphi = 74{,}5°$, während im BRAGG-Fall die Spaltfläche (200) gleichzeitig als Eintrittsfläche gewählt wurde (vgl. Fig. 10b). Man erkennt die Identität beider Kurven. Während im LAUE-

* Im Bereich anomal starker Absorption folgt wegen $\mu_{\mathfrak{S}e} > \mu$, $\sigma > \sigma_n$.

Fall der Strahl kleinster Schwächung sehr nahe bei der Netzebene liegt ($\varepsilon = 0{,}12°$), weichen im Falle BRAGGscher Reflexion beide Strahlen kleinster Schwächung relativ stark von der Netzebene ab ($\varepsilon = \pm 6{,}6°$). In der Netzebene flutende Strahlung dringt aber tiefer ins Gitter ein als stark von dieser abweichende Strahlen. Die übernormale Durchlässigkeit interferierender Röntgenstrahlung tritt daher offenbar im BRAGG-Fall nicht so stark in Erscheinung wie im LAUE-Fall. Weiter geht aus der Darstellung hervor, daß im LAUE-Fall zum Strahl kleinster Schwächung benachbart austre-



a b

Fig. 10a u. b. Kurve gleicher Schwächung (Cu K_α-Strahlung; $\vartheta/2 = 14{,}7°$; $A = 0{,}9$). a LAUE-Fall; b BRAGG-Fall

tende Strahlen erheblich stärker geschwächt werden als im BRAGG-Fall, da bei ersterem die Kurve gleicher Schwächung ein viel schärferes Maximum in der Nähe der Austrittsfläche besitzt als im Falle BRAGGscher Reflexion.

VII. Übergang vom LAUE- zum BRAGG-Fall

Die Untersuchungen G. BORRMANNs an einem röntgenoptisch idealen Kalkspatgitter zeigten einen kontinuierlichen Übergang in der Intensität der durchgehenden Strahlung beim Wechsel vom LAUE- zum BRAGG-Fall. In beiden Fällen wurde die Interferenz (222) an ein und derselben Netzebene bei einfallender Fe K_α-Strahlung ($\mu = 380\ \mathrm{cm}^{-1}$; $D = 0{,}66\,\mathrm{mm}$) untersucht. Hierbei betrug $\vartheta/2 = 43°$. (Die Versuchsbedingungen entsprechen Fig. 9, wenn man sich dort die Kurve gleicher Schwächung etwas gedreht denkt, so daß der Winkel φ zwischen Netzebene und Kristalloberfläche 44,6° beträgt*.) Beim Übergang vom LAUE- zum BRAGG-Fall verläßt die abgebeugte Welle streifend den Kristall ($|\gamma_h| \ll 1$). Jedoch verläßt die abgebeugte Welle im einen Fall das Gitter an der unteren ($z = D$), im anderen Fall an der oberen Kristallbegrenzungsfläche ($z = 0$). Es soll im folgenden gezeigt werden, daß die Experimente G. BORRMANNs in Übereinstimmung mit der Theorie stehen.

* A dürfte zwischen 0,8 und 0,9 liegen.

Die Intensität der durchgehenden Strahlung im LAUE-Fall entnimmt man (37) [*13*]. Es ist dort:

$$\left.\begin{aligned}\left|\frac{D_0^{(d)}}{D_0^{(a)}}\right|_L^2 = \frac{e^{-\frac{1}{2}(\sigma_1+\sigma_2)D}}{4\,\mathfrak{Cos}^2 v_L}\{e^{2v_L+\frac{1}{2}(\sigma_1-\sigma_2)D} + e^{-2v_L-\frac{1}{2}(\sigma_1-\sigma_2)D} + \\ + 2\cos[2\pi k(\delta_{r1}-\delta_{r2})D - 2v_i]\},\end{aligned}\right\} \quad \text{(VII, 1)}$$

wobei hier [vgl. (34) [*13*]

$$\mathfrak{Sin}\, v_L = \frac{\beta_L}{2C\sqrt{\Phi_h \frac{\gamma_h}{\gamma_0}}} \quad \text{(VII, 2)}$$

ist. (Der Index „L" soll andeuten, daß es sich hier um den LAUE-Fall handelt.) Wie in IV gezeigt wurde, unterscheiden sich beide Wellenfelder im LAUE-Fall bezüglich der Größe von σ wesentlich. Mit den obigen Werten ist aber die Absorption im Gitter so stark, daß lediglich das Wellenfeld mit dem kleineren σ zu der Intensität der durchgehenden Strahlung beiträgt und in (1) alleine berücksichtigt zu werden braucht. Ferner verschwindet nach Mittelung über die Schwankungen in der Plattendicke D das cos-Glied in (1). Aber auch bei exakt gleicher Plattendicke wäre das cos-Glied in (1) zu vernachlässigen, da die eckige Klammer in (1) mit der die normale Absorption enthaltenden Exponentialfunktion multipliziert wird. Damit folgt aus (1):

$$\left|\frac{D_0^{(d)}}{D_0^{(a)}}\right|_L^2 = \frac{e^{2v_L-\sigma_L D}}{4\,\mathfrak{Cos}^2 v_L} = \frac{e^{-\sigma_L D}}{(1+e^{-2v_L})^2}. \quad \text{(VII, 3)}$$

Für nahezu streifenden Austritt der abgebeugten Welle ist im Nenner in (2) $\gamma_h \ll 1$ zu setzen*. Dann wird in (2) $\mathfrak{Sin}\, v_L \gg 1$, falls $\beta_L \neq 0$, und damit auch $v_L \gg 0$. Wir dürfen daher den Nenner in (3) nach e^{-2v_L} entwickeln. Aus (3) wird dann (bei Berücksichtigung von Gliedern erster Ordnung):

$$\left|\frac{D_0^{(d)}}{D_0^{(a)}}\right|_L^2 \approx (1-2e^{-2v_L})\,e^{-\sigma_L D} \approx (1-e^{-2v_L})^2\,e^{-\sigma_L D}. \quad \text{(VII, 4)}$$

Bei hinreichend starker Divergenz der einfallenden Strahlung (Weitwinkeldiagramm) kann man erreichen, daß ein Teil des entstehenden $\mathfrak{K}_h^{(a)}$-Kegels die Kristalloberfläche ($z=0$) durchdringt. Natürlich interferiert hierbei die Strahlung an derselben Netzebene wie im LAUE-Fall. Die Ausbreitungsvektoren $\mathfrak{K}_0$ und $\mathfrak{K}_h$ liegen aber nun nicht mehr in einer senkrecht auf der Kristalloberfläche stehenden Ebene. Die Gleichungen der dynamischen Theorie bleiben aber auch jetzt gültig,

* Exakt streifender Austritt ($\gamma_h = 0$) läßt sich mit Hilfe der dynamischen Theorie nicht behandeln, da diese die Brechung der Röntgenstrahlung an den Kristallbegrenzungsflächen insoweit unberücksichtigt läßt, als γ_0 und γ_h im Kristallinnern und außen als streng gleich angenommen werden.

wenn man nur γ_0 und γ_h eine etwas andere Bedeutung gibt. Bezeichnet man nämlich mit $\mathfrak{z}'$ die Projektion des Plattenlotes $\mathfrak{z}$ auf die Ebene, in der $\mathfrak{K}_0$ und $\mathfrak{K}_h$ liegen, so sind γ_0 und γ_h jetzt die Richtungscosinus derjenigen Winkel, die $\mathfrak{K}_0$ und $\mathfrak{K}_h$ mit $\mathfrak{z}'$ (s. S. 351 [*12*]) und nicht mehr wie bisher mit $\mathfrak{z}$ einschließen.

Die Intensität des durchgehenden Strahls im BRAGG-Fall wurde in III berechnet. [III; (11)] ist vom selben Typ wie (4), nur daß sich in [III; (11)] v und σ auf den BRAGG-Fall beziehen. Dort war:

$$\left|\frac{D_0^{(d)}}{D_0^{(a)}}\right|_B^2 = (1 - e^{-2v_B})^2\, e^{-\sigma_B D}. \tag{VII, 5}$$

Nach [V; (14)] gilt:

$$\mathfrak{Cof}\, v_B = \frac{\beta_B}{2C\sqrt{\Phi_h \frac{|\gamma_h|}{\gamma_0}}}.$$

Für $|\gamma_h| \ll 1$ wird aber $\mathfrak{Cof}\, v_B \approx \frac{1}{2} e^{v_B}$ oder

$$\frac{\beta_B}{2C\sqrt{\Phi_h \frac{|\gamma_h|}{\gamma_0}}} \approx \frac{1}{2} e^{v_B}. \tag{VII, 6}$$

Das gleiche Ergebnis liefert auch (2) für $\gamma_h \ll 1$, da dann $\mathfrak{Sin}\, v_L \approx \frac{1}{2} e^{v_L}$ wird. Es folgt also aus (2)

$$\frac{\beta_L}{2C\sqrt{\Phi_h \frac{\gamma_h}{\gamma_0}}} \approx \frac{1}{2} e^{v_L}. \tag{VII, 7}$$

Nach [V; (13)] geht β_L stetig über in β_B, wenn man dort von positiven γ_h-Werten zu negativen γ_h übergeht, wodurch nach (7) und (6) auch e^{-v_L} stetig in e^{-v_B} übergeht und damit auch die Klammer in (4) in die Klammer von (5).

Nun ist noch zu untersuchen, ob auch σ_L beim Übergang zum BRAGG-Fall kontinuierlich in σ_B übergeht. Wie im vorigen Abschnitt erwähnt wurde, besitzt die Kurve gleicher Schwächung im LAUE- und BRAGG-Fall gleiche Gestalt, solange man ein und denselben Reflex betrachtet ($\vartheta/2$ fest). Wie ferner gezeigt wurde, ist $1/\sigma$ die Projektion von $1/\mu_{\mathfrak{S}}$ auf $\mathfrak{z}$. (Ergänzend läßt sich sagen, daß falls $\mathfrak{K}_0$ und $\mathfrak{K}_h$ nicht in einer Ebene senkrecht zur Plattenoberfläche liegen, $1/\sigma$ die Projektion von $1/\mu_{\mathfrak{S}}$ auf $\mathfrak{z}'$ ist.) Folglich geht beim Übergang vom LAUE- zum BRAGG-Fall bei Drehung der Kurve gleicher Schwächung auch $1/\sigma_L$ stetig in $1/\sigma_B$ über. Damit ist aber der stetige Übergang in der Intensität des durchgehenden Strahls vom LAUE- zum BRAGG-Fall vollständig theoretisch begründet.

Auch die Lage des durchgehenden Reflexes ändert sich nicht. Die Strahlrichtung wird ja bestimmt durch das Intensitätsverhältnis $\left|\frac{D_h}{D_0}\right|^2$, das im LAUE-Fall proportional zu e^{-2v_L} [vgl. (31) [*13*]], im BRAGG-Fall

proportional zu e^{-2v_B} [vgl. [II; (33a)] ist. Da e^{-2v_L} nach (7) und (6) stetig in e^{-2v_B} übergeht, gilt dies auch für die Strahlrichtung beim Übergang vom LAUE- zum BRAGG-Fall.

Unter Benutzung der Tangentenkonstruktion nach Fig. 9 würde sich, über die bisher veröffentlichten experimentellen Ergebnisse hinausgehend, die Lage des Austrittspunktes A des Strahls kleinster Schwächung angeben lassen.

Zusammenfassung

Der BRAGG-Fall der Interferenz von Röntgenstrahlung im nichtabsorbierenden idealen Kristallgitter ist bekanntlich gekennzeichnet durch den Winkelbereich der Totalreflexion und durch die anschließenden zwei Bereiche $x > 1$ und $x < -1$ des Einfallswinkels, in denen das Reflexionsvermögen vom Wert 1 auf den Wert 0 absinkt. Die Bereiche $x > 1$ und $x < -1$ wurden in vorliegender Arbeit näher untersucht, und zwar mit und ohne Berücksichtigung der Absorption unter der Voraussetzung eines im Verhältnis zur Kristalldicke eng ausgeblendet auffallenden Strahlenbündels. Die in den Kristall eindringende Strahlung bildet dort Wellenfelder und die POYNTING-Vektoren dieser Felder beschreiben bei Variation des Einfallswinkels einen von der Eintrittsstelle der Strahlung ausgehenden Strahlenfächer. In den Bereichen $x > 1$ und $x < -1$ entsteht je ein Fächer. Beide unterliegen verschieden starker Absorption im Gitter. Der eine Fächer wird mit einem — im Vergleich zum normalen μ — großen Absorptionskoeffizienten geschwächt und scheidet deshalb aus den Betrachtungen aus. Der andere Fächer unterliegt jedoch anomal schwacher Absorption im Gitter. Ein Teil seiner Strahlung verläßt den Kristall an der Austrittsfläche. Der andere Teil wird infolge der dort geltenden Grenzbedingungen zurück ins Gitter reflektiert (reflektierter Strahlenfächer) und gelangt wiederum zur Eintrittsfläche, wo erneut teils Reflexion teils Strahlungsaustritt aus dem Kristall erfolgt. Ebenso wie der eindringende unterliegt auch der reflektierte Fächer anomal schwacher Absorption. Die mehrfach reflektierten Strahlen werden jedoch infolge ihres langen Strahlweges im Gitter so stark geschwächt, daß, wie die Rechnung im Falle eindringender MoK_α-Strahlung in eine 0,2 mm dicke Kalkspatplatte [Reflex (200)] zeigt, nur noch der an der unteren Grenzfläche einmal reflektierte, oben austretende Strahl experimentell nachweisbar sein dürfte. Hierbei war es notwendig, den auf die Plattennormale bezogenen Absorptionskoeffizienten σ zu ermitteln, der bei parallel zur Oberfläche liegender Netzebene für den eindringenden und reflektierten Strahlenfächer gleiche Absolutwerte annimmt. Ferner war der Abstand zwischen Ein- und Austrittsstelle der Strahlung aus dem Gitter von Interesse. Hierbei war es zweckmäßig, σ auf die Strahlrichtung im Gitter umzurechnen.

Der nunmehr auf den Strahlweg bezogene Absorptionskoeffizient $\mu_{\mathfrak{S}}$ ist von dem Winkel zwischen Netzebene und Plattenoberfläche unabhängig und außerhalb des Totalreflexionsbereichs mit demjenigen im LAUE-Fall identisch. Die Energieverteilung im Strahlenfächer und an den Austrittsstellen wurde unter der dem Experiment entsprechenden Annahme schwach divergent einfallender Strahlung ermittelt. Bei schwacher Absorption (kleine Kristalldicken) konzentriert sich die Energie im wesentlichen auf einen Rand beider Strahlenfächer. Bei starker Absorption (große Kristalldicken) hingegen verschiebt sich das Energiemaximum zur Netzebene hin, da dann die Energieverteilung durch das in der Netzebene liegende Absorptionsminimum bestimmt wird. Der Übergang vom BRAGG- zum LAUE-Fall ist stetig bezüglich der Intensität der durchgehenden, übernormal durchdringenden Strahlung.

Herrn Professor Dr. M. VON LAUE und Herrn Professor Dr. G. BORRMANN gebührt für die Themenstellung und dauernde wertvolle Unterstützung beim Fortgang der Arbeit mein ganz ergebener Dank.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft hat mich dankenswerterweise durch Bereitstellung eines Stipendiums wesentlich unterstützt.

Literatur

[*1*] BORRMANN, G.: Z. Physik **127**, 297 (1950). — [*2*] BORRMANN, G.: Naturwiss. **38**, 330 (1951). — [*3*] BORRMANN, G.: Optik **10**, 405 (1953). — [*4*] BORRMANN, G.: Z. Kristallogr. **2**, 106 (1955). — [*5*] BORRMANN, G.: Naturwiss. **3**, 67/68 (1955). — [*6*] BORRMANN, G., H. HILDEBRANDT u. H. WAGNER: Z. Physik **141**, 406 (1955) — [*7*] BORRMANN, G., u. H. WAGNER: Naturwiss. **3**, 68 (1955). — [*8*] BROGREN, G., u. Ö. ADELL: Ark. Fysik **8**, 97 (1953). — [*9*] BROGREN, G., u. Ö. ADELL: Ark. Fysik **8**, 401 (1954). — [*10*] EWALD, P.: Handbuch der Physik, Bd. XXIII, **2**, S. 285. 1933. — [*11*] KOHLER, M.: Ann. Physik **18**, 265 (1933). — [*12*] LAUE, M. v.: Röntgenstrahlinterferenzen, 2. Aufl. Leipzig: Akad. Verlagsgesellschaft 1948. — [*13*] LAUE, M. v.: Acta crystallogr. **2**, 106 (1949). — [*14*] LAUE, M. v.: Acta crystallogr. **5**, 619 (1952). — [*15*] LAUE, M. v.: Vakuum-Technik, Bd. 2. Berlin-Charlottenburg: Rudolf A. Lang 1955. — [*16*] NIEHRS, H., u. E. H. WAGNER: Z. Physik **143**, 285 (1955). — [*17*] RENNINGER, M.: Naturwiss. **40**, 50 (1953). — [*18*] ZACHARIASEN, W. H.: Theorie of X-Ray Diffraction in Crystals. New York: John Wiley & Sons, Inc. 1945.

Zeitschrift für Physik, Bd. 146, S. 169—186 (1956)

Aus dem I. Physikalischen Institut der Universität München

Die Permeabilität des Kupferferrits bei schnell veränderlichen Feldern; Besonderheiten im CURIE-Gebiet

Von

KLAUS STIERSTADT

Mit 16 Figuren im Text

(Eingegangen am 20. Juni 1956)

Der Temperaturverlauf der reversiblen Permeabilität verschieden hergestellter Kupferferrite wurde in einem Resonanzkreis gemessen. Die „Feinstruktur" der $\mu - T$-Kurven läßt erkennen, daß dicht unterhalb des CURIE-Punktes ein anderer Magnetisierungsvorgang stattfindet als bei tieferen Temperaturen. Die kristallographische Umwandlung des $Fe \cdot CuFe \cdot O_4$ bei etwa 360° C und die reversible und irreversible Bildung von $Fe_2 \cdot CuFe_3 \cdot O_8$ werden näher untersucht.

Einleitung

1. Aufgabenstellung. Die reversible Permeabilität (ohne und mit Magnetisierung) zeigt schematisch den in Fig. 1 dargestellten Verlauf. Drei Vorgänge sind daran beteiligt:

a) Die Änderung der spontanen Magnetisierung I_s;

b) Änderungen im Kristallgefüge (z.B. Gitterumwandlung);

c) Änderungen des Magnetisierungsvorgangs (z.B. Wandverschiebungen, Drehprozesse, Spinpräzession).

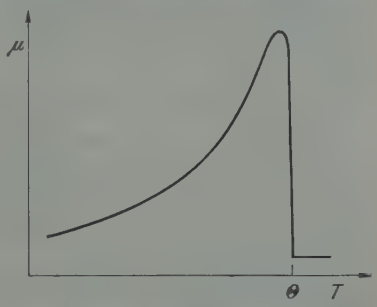


Fig. 1. Schematischer Temperaturverlauf der Permeabilität

Theoretisch berechenbar ist bisher nur der erste dieser drei Anteile (WEISS-NEELsche Theorie[1]). Die Feinstruktur der $\mu - T$-Kurven, deren einzelne Anteile man trennen kann, läßt Schlüsse auf die unter b) und c) genannten Vorgänge zu, wie im folgenden gezeigt wird.

2. Auswahl eines geeigneten Materials. Wegen des starken Skineffektes sind Metalle und Pulvermagnete bei den verwendeten Meßfrequenzen (10 bis 60 MHz) zur Untersuchung ungeeignet. Diesen Nachteil haben die Ferrite nicht. Beispielsweise beträgt die Eindringtiefe des Feldes für eine Frequenz von 10 MHz und eine Permeabilität von

[1] NEEL, L.: Ann. de Phys. (12) 3, 157 (1948).

$\mu_1/\mu_0 = 100$ bei reinem Eisen 0,0005 cm, bei einem Kupferferrit dagegen 160 cm! (μ_1 = Realteil der komplexen Permeabilität $\mu = \mu_1 - i\mu_2$; $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-9} \frac{\text{V} \cdot \text{s}}{\text{A} \cdot \text{cm}}$; μ bedeutet von hier ab immer $\mu_{\text{rel}} = \mu/\mu_0$).

Der Kupferferrit $CuO \cdot Fe_2O_3$ schien aus mehreren Gründen für die vorliegende Aufgabe besonders geeignet. Erstens hat er eine verhältnismäßig niedrige statische Anfangspermeabilität (je nach Herstellung 10 bis 30) und daher liegt das Dispersionsgebiet bei hohen Frequenzen (zwischen 50 und 100 MHz). Nach SNOEK[2] ist das Produkt aus statischer Anfangssuszeptibilität ($\mu_{\text{stat}} - 1$) und der Resonanzfrequenz ν_{res}, in deren Bereich sich μ_1 und μ_2 stark ändern, bei Ferrien weitgehend konstant:

$$\nu_{\text{res}} \cdot (\mu_{\text{stat}} - 1) = \tfrac{4}{3} \gamma M_s \tag{1}$$

($\gamma = e'/mc$ ist das gyromagnetische Verhältnis, M_s die Sättigungsmagnetisierung).

Eine weitere Eigenschaft des Kupferferrits ist noch von Bedeutung. Nach KORDES und RÖTTIG[3] ist unterhalb etwa 950° ein *tetragonaler* Ferrit mit zweiwertigem Kupferion beständig:

$$Cu^{2+}O + Fe_2^{3+}O_3 \xrightarrow[< 950^\circ]{} Fe^{3+} \cdot Cu^{2+}Fe^{3+} \cdot O_4 . \tag{2}$$

Er hat eine Gitterkonstante von 8,42 Å, ein Achsenverhältnis $c/a = 0{,}975$ und den CURIE-Punkt (CP) bei etwa 490°. Sein magnetisches Moment pro Molekül beträgt *ein* BOHRsches Magneton. Oberhalb 950° wird an der Luft das Cu^{2+} zu Cu^{1+} reduziert und es bildet sich ein *kubischer* Mischferrit:

$$Cu^{2+}O + \tfrac{5}{2} Fe_2O_3 \xrightarrow[> 950^\circ]{} \tfrac{1}{2} Cu_2^{1+}O + \tfrac{5}{2} Fe_2O_3 + \tfrac{1}{2} O \uparrow , \tag{3}$$

$$\tfrac{1}{2} Cu_2^{1+}O + \tfrac{5}{2} Fe_2O_3 \rightarrow Fe_2^{3+} \cdot Cu^{1+}Fe_3^{3+} \cdot O_8 . \tag{4}$$

Er hat eine Gitterkonstante von 8,39 Å, ein Achsenverhältnis $c/a = 1$ und CP bei etwa 390°. Sein magnetisches Moment beträgt *2,5* BOHRsche Magnetonen pro Molekül.

Zwischen diesen beiden Arten des Kupferferrits können sich in jedem Verhältnis Mischkristalle bilden, deren CURIE-Temperatur (CT) zwischen denen der beiden Komponenten liegt. Diese Tatsache wurde in zahlreichen früheren Arbeiten über den Kupferferrit vermutlich nicht genügend beachtet und kann zur Erklärung vieler dort aufgetretener Unstimmigkeiten herangezogen werden.

Es sei noch bemerkt, daß sich unterhalb etwa 650° kein Ferrit aus dem Oxydgemisch bildet, oberhalb etwa 1250° das Fe_2O_3 merklich zu Magnetit reduziert wird, und daß sich das Cu^{1+} des Mischferrits unterhalb etwa 1000° an der Luft wieder zu Cu^{2+} oxydieren kann.

---

[2] SNOEK, J. L.: Physica, Haag **14**, 207 (1948).

[3] KORDES, E., u. E. RÖTTIG: Z. anorg. allg. Chem. **264**, 34 (1951).

3. Grundsätzliches zur Messung. Die Meßmethode ist von FRAUNBERGER[4] ausführlich beschrieben worden. Gemessen wurden Real- und Imaginärteil der komplexen Permeabilität $\mu = \mu_1 - i\mu_2$ als Änderung des Blind- und Wirkwiderstandes eines Schwingungskreises. Dieser enthielt die Probe als Kern einer Induktionsspule (Länge 1,5 cm, Durchmesser 0,8 cm, Windungszahl 7).

Die Temperatur wurde mit einem Thermoelement aus Eisen-Konstantan bestimmt, dessen eine Lötstelle die Probe berührte. Die Temperaturangaben in den Meßkurven sind auf $\pm 1°$ genau. *Die Meßpunkte haben im allgemeinen einen Abstand von je 5°, sie sind der Übersichtlichkeit halber in den Figuren nur zum Teil eingetragen.* An ein und derselben Probe waren die Meßwerte auf 0,3% des Höchstausschlages reproduzierbar.

Absolutwerte für die Permeabilität liefert diese Methode leider nicht. Die meßtechnische Definition

$$\mu_1 = \frac{L_m}{L_o}, \quad \mu_2 = \frac{R_m - R_o}{\omega L_o} \tag{5}$$

(ω = Kreisfrequenz; L_m bzw. L_o = Selbstinduktion der Meßspule mit bzw. ohne Kern; R_m bzw. R_o = Wirkwiderstand der Meßspule mit bzw. ohne Kern) hat nämlich zur Voraussetzung, daß an Ringspulen gemessen wird, bei denen der Felddurchgriff in den Außenraum vernachlässigt werden kann. Ringspulen konnten aber bei der vorliegenden Untersuchung nicht verwendet werden, weil R_o bei den hohen Frequenzen nicht größer als etwa $5 \cdot 10^{-3}\,\Omega$ sein durfte. Außerdem hätten sie bei jeder Sinterung (zwischen 800 und 1000°) neu gewickelt werden müssen, was jedesmal eine erneute Frequenz- und Widerstandseichung der Apparatur zur Folge gehabt hätte. Durch diese Eichung und damit verbundene Interpolationen wären die Feinheiten der $\mu - T$-Kurven verwischt worden.

Würde man μ_1 und μ_2 formal für eine gestreckte Spule nach den Gln. (5) berechnen, so ergäbe sich eine effektive Permeabilität μ_{eff}, die sich zur wirklichen μ_w verhält wie das innere Feld H_i zum äußeren H_a:

$$\frac{\mu_{\text{eff}}}{\mu_w} = \frac{H_a - NI}{H_a} \tag{6}$$

(I = Magnetisierung; N = äußerer, d.h. auf die Dimensionsverhältnisse bezogener, Entmagnetisierungsfaktor). Der genaue Temperaturverlauf von N und I ist aber nicht bekannt.

Die Werte von μ_1 und μ_2 sind daher in willkürlichen, jedoch streng proportionalen Einheiten angegeben. Das erschien um so mehr gerechtfertigt, als es hier nur auf relative μ-Änderungen ankommt. Die absoluten μ-Werte sind außerdem stark von Reinheit, Herstellung und

[4] FRAUNBERGER, F.: Z. Metallkde **46**, 749 (1955).

Porosität des Materials abhängig (die Herstellerfirmen geben Toleranzen von 20% an!).

Die Ordinatenmaßstäbe der μ_1-Kurven sind nicht mit denen der μ_2-Kurven vergleichbar.

Die $\mu - T$-Kurven wurden bei verschieden starken überlagerten magnetischen Gleichfeldern gemessen. Sie stellen die reversible Permeabilität an verschiedenen Stellen der Magnetisierungskurve dar, einschließlich der Anfangspermeabilität. Die Meßfeldstärke betrug etwa 50 mOe, Verdoppelung derselben hatte keinen Einfluß auf das Ergebnis, so daß irreversible Prozesse ausgeschlossen sind. Das überlagerte Magnetfeld wurde parallel zur Achse der Meßspule mittels einer Feldwicklung erzeugt ($n/l = 78$ cm^{-1}).

4. Herstellung der Proben. Analysenreines CuO und Fe_2O_3 von *Merck* sind im stöchiometrischen Verhältnis innig vermischt und unter verhältnismäßig leichtem Druck (etwa 500 kg/cm^2) *ohne Bindemittel* in die gewünschte Form gepreßt (zylindrische Kerne von 1,5 cm Länge und 0,4 cm Durchmesser). Das Oxydgemisch wird im elektrischen Ofen 2 Std. bei der gewünschten Temperatur in verschiedenen Gasatmosphären gesintert und an Luft abgeschreckt.

5. Resonanzerscheinungen. Unter natürlicher ferromagnetischer Resonanz versteht man die Präzession der Spins im inneren Anisotropiefeld H_{is}. Wird ein äußeres Feld $H_a = H_i + NI$ superponiert, so spricht man von erzwungener Resonanz mit der Resonanzfrequenz:

$$\omega_{\text{res}} = \gamma\,(H_{is} + H_i). \tag{7}$$

„Dimensionsresonanz" tritt dann ein, wenn die Wellenlänge im Material vergleichbar mit den Abmessungen der Probe wird. Für diese kritische Abmessung d gilt:

$$d = \frac{\lambda_0}{2\pi}\sqrt{\frac{2}{|\mu|\cdot|\varepsilon|}} \tag{8}$$

(λ_0 = Wellenlänge im Vakuum; $|\mu|$ = Betrag der komplexen Permeabilität; $|\varepsilon|$ = Betrag der komplexen Dielektrizitätskonstanten).

Beide Arten von Resonanz führen zu großen Energieverlusten im Material und machen sich entsprechend in μ_1 und μ_2 bemerkbar.

Um Resonanzeffekte auszuschließen wurden Frequenz, Probendimensionen und H_a in weiten Grenzen verändert. Anzeichen von natürlicher, erzwungener oder Dimensionsresonanz konnten niemals festgestellt werden. In manchen Fällen besteht zwar eine täuschende Ähnlichkeit der $\mu - T$-Kurven mit Resonanzkurven, die jedoch leicht als Überlagerung verschiedener μ-Anteile erklärt werden kann.

Ergebnisse

1. Feinstruktur der μ — T-Kurven des $Fe \cdot CuFe \cdot O_4$. Zunächst wird die Permeabilität des einfachen Ferrits $Fe^{3+} \cdot Cu^{2+}Fe^{3+} \cdot O_4$ betrachtet, der durch Sintern des stöchiometrischen Oxydgemisches zwischen 800 und 950° erhalten wird (Fig. 2—4). Der anomal steile Anstieg und eine thermische Irreversibilität bei etwa 360° werden in Ziffer 4 dieses Abschnitts besprochen. Das Maximum der Permeabilität unterhalb des CP erweist sich als nicht einheitlich. Es spaltet bei Überlagerung eines Gleichfeldes in zwei Komponenten auf, die sich etwa nach Art der Fig. 6a zusammensetzen mögen: Ein erstes breites Maximum bei tieferer Temperatur und ein zweites schmäleres dicht unterhalb der CT. Beide Anteile unterscheiden sich in folgenden Punkten:

a) Das erste breite Maximum wird durch Überlagerung eines Gleichfeldes wesentlich weniger unterdrückt als das zweite. In starken Feldern bleibt das erste allein übrig (Fig. 4).

b) Das erste Maximum wird mit zunehmender Stärke des überlagerten Gleichfeldes zu immer tieferen Temperaturen verschoben, das zweite Maximum nicht oder nur unmerklich (Fig. 2 bis 4).

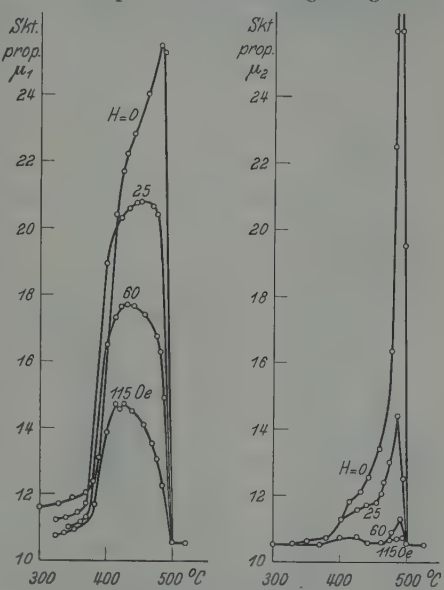


Fig. 2. Temperaturverlauf des Real (μ_1)- und Imaginärteils (μ_2) der komplexen Permeabilität bei $Fe \cdot CuFe \cdot O_4$ (2 Std bei 800° gesintert), Meßfrequenz 13 MHz. Parameter: Überlagertes Gleichfeld

c) Erhöht man die Meßfrequenz von 13 bis 60 MHz, so wächst das erste Maximum im Verhältnis zum zweiten. Das ist besonders deutlich am Verlauf von μ_2 zu erkennen (Fig. 5, schematisch in Fig. 6a).

d) Der steile Anstieg des ersten Maximums bei etwa 375° zeigt thermische Irreversibilität (die Kurven wurden abwechselnd bei steigender und fallender Temperatur gemessen), derjenige des zweiten bei etwa 475° jedoch nicht (vgl. später Fig. 9).

Die μ_1- und μ_2-Kurven zeigen *beide alle* diese Merkmale, wie zahlreiche Messungen ergaben. Nur sind die einzelnen Effekte in μ_1 und μ_2 verschieden stark ausgeprägt (z.B. der Beitrag des ersten Maximums stärker in μ_1).

2. Elastischer μ-Anteil und Überlagerung eines Gleichfeldes. Zum Verständnis dieser experimentellen Tatsachen soll auf das Zustandekommen der $\mu - T$-Kurven näher eingegangen werden. Nach BECKER[5] und KÖSTER[6] läßt sich die statische Anfangspermeabilität μ_{stat} folgendermaßen darstellen:

$$\mu_{\text{stat}} - 1 = c_1 \cdot \frac{I_s^2}{\lambda_s \sigma_i + c_2 \cdot K_1 + c_3} = \frac{I_s^2}{D} \tag{9}$$

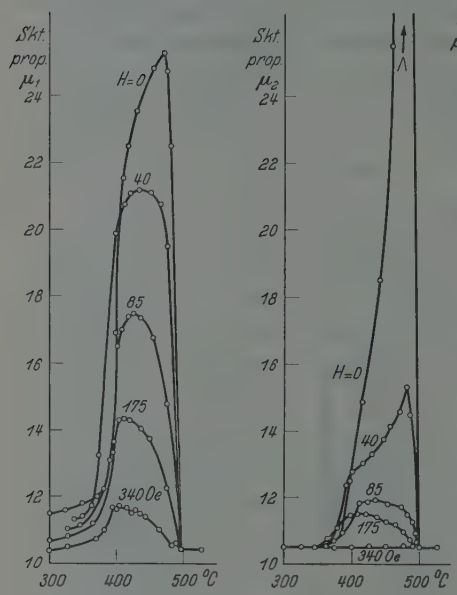


Fig. 3. Wie Fig. 2, jedoch Meßfrequenz 30 MHz

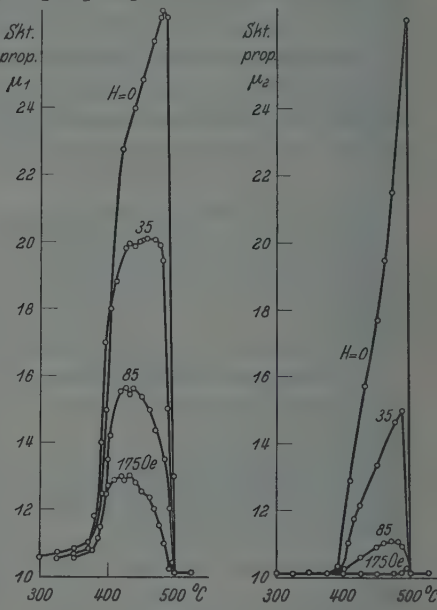


Fig. 4. Wie Fig. 2, jedoch Meßfrequenz 60 MHz

(I_s = Spontane Magnetisierung; λ_s = Sättigungsmagnetostriktion; σ = innere (σ_i) oder äußere (σ_a) Zugspannung; c_1, c_2, c_3 = Konstanten; D = Summe der elastischen Kräfte).

Die Formel gilt für polykristallines Material und isotrope Magnetostriktion. Sie kann unter zwei verschiedenen Voraussetzungen abgeleitet werden: Entweder findet die Magnetisierung vorwiegend durch Wandverschiebungen statt ($\lambda_s \sigma_i \ll K_1$ = Konstante der Kristallenergie) oder vorwiegend durch Drehprozesse ($\lambda_s \sigma_i \gg K_1$). Unter der Voraussetzung, daß die innere (z.B. durch Kaltbearbeitung entstandene) oder die von außen angelegte Zugspannung wesentlich größer ist als die durch Magnetostriktion (beim Abkühlen unter den CP) erzeugten Verspannungen, wurde die Formel (9) auch experimentell bestätigt; vgl. G. SCHARFF[7,8].

[5] BECKER, R., u. W. DÖRING: Ferromagnetismus, S. 147f. Berlin 1939.
[6] KÖSTER, W.: Z. Physik **124**, 545 (1948).
[7] SCHARFF, G.: Z. Physik **97**, 73 (1935).
[8] SCHARFF, G.: Ann. Phys. (5) **25**, 223 (1936).

Dieser Beitrag zur Permeabilität sei von jetzt ab „elastischer" Anteil genannt. Es wird nämlich bei der Magnetisierung Arbeit gegen starke elastische Kräfte geleistet.

Überlagert man dem hochfrequenten Meßfeld ein Gleichfeld, so mißt man nicht mehr μ_a sondern μ_{rev} an einer anderen Stelle der Magnetisierungskurve. Die $\mu - T$-Kurve ändert dabei in zweifacher Weise ihr Aussehen:

a) μ_{rev} *wird im ganzen Temperaturbereich kleiner als* μ_a. Je stärker die Magnetisierung, desto weniger reversible Prozesse können zu μ_{rev} beitragen.

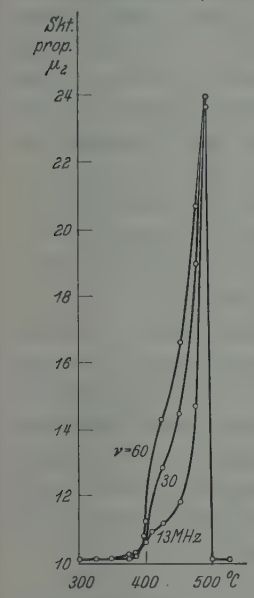


Fig. 5

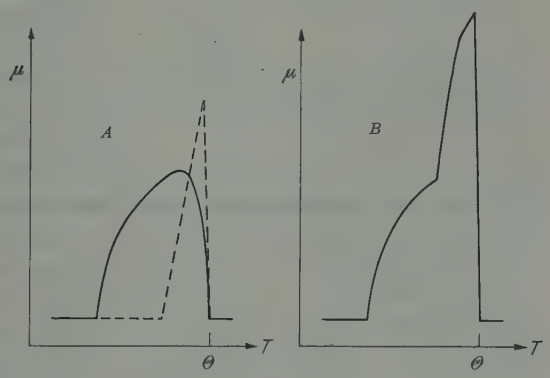


Fig. 6a

Fig. 5. Temperaturverlauf des Verlustanteils μ_2 der komplexen Permeabilität bei Fe · CuFe · O_4 (2 Std bei 800° gesintert). Parameter: Meßfrequenz aus Fig. 2—4

Fig. 6a. Schematischer Temperaturverlauf der Permeabilität bei Zusammensetzung (*A*) eines elastischen (———) und eines nichtelastischen (--------) Anteils zu einer Kurve (*B*)

b) Das Maximum des elastischen μ-Anteils verschiebt sich zu tieferen Temperaturen. Der Anteil der reversiblen Prozesse nimmt mit steigender Temperatur zu. Je höher das überlagerte Gleichfeld, bei desto tieferer Temperatur dreht es schon einen bestimmten Anteil aller Magnetisierungsvektoren in seine Richtung. (Oder: Zur Sättigung wird mit abnehmender Temperatur eine immer höhere Feldstärke erforderlich; vgl. G. SCHARFF[7,8]). Die Abnahme von I_s^2 überwiegt also schon von einer tieferen Temperatur ab die Zunahme von $1/D$ [Gl. (9)]. Je höher das überlagerte Gleichfeld, bei desto tieferer Temperatur durchläuft μ_{rev} sein Maximum (Fig. 6b). Über die Temperaturabhängigkeit von σ vgl. W. KÖSTER[6].

Diese Maximumsverschiebung wurde von FRAUNBERGER und Mitarbeitern an den verschiedensten ferromagnetischen Materialien beobachtet. Sie ist keine spezifische Eigenschaft des Kupferferrits. Messungen

von METZDORF[9] ergaben, daß auch ohne Überlagerung eines Gleichfeldes das Maximum der $\mu_{rev} - T$-Kurven um so mehr nach tieferen Temperaturen verschoben wird, je stärker das hochfrequente Meßfeld ist, d.h. je mehr irreversible Prozesse an μ beteiligt sind, ganz im Sinne obiger Überlegungen.

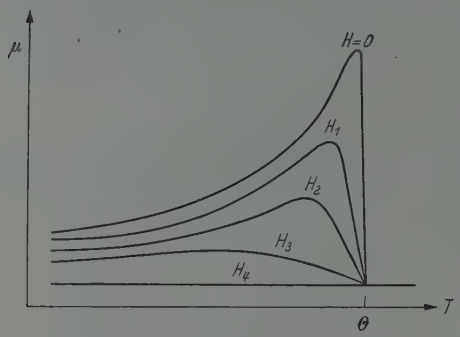


Fig. 6b. Schematischer Temperaturverlauf der reversiblen Permeabilität bei verschieden starken überlagerten Gleichfeldern ($H_0 < H_1 < H_2 < H_3 < H_4$)

Die relative Zunahme des elastischen μ_2-Anteils mit der Frequenz (Fig. 5) ist verständlich, denn unterhalb der Resonanzfrequenz ν_{res} wächst μ_2 monoton mit der Frequenz, sofern es sich um reversible (elastische) Vorgänge handelt.

3. Nichtelastischer μ-Anteil. Die einfache Formel (9) verliert wahrscheinlich dicht unterhalb des CP ihre Gültigkeit[10]. Kommt die Magnetisierung weit unterhalb des CURIE-Gebietes durch Wandverschiebungen zustande, so wird die Bezirksstruktur ähnlich wie in Fig. 7a aussehen.

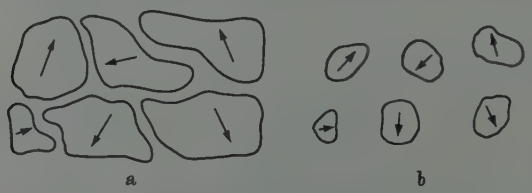


Fig. 7 a u. b. Bezirksstruktur in einem Ferromagnetikum weit unterhalb (a) und unmittelbar unterhalb (b) des CURIE-Punktes

Auf Grund verschiedener Beobachtungen nimmt man an, daß bei Ferriten die Wandverschiebungen gegenüber den Drehprozessen zu vernachlässigen sind[11]. Es wurden dazu aber Ferrite mit niedrigem CP (zwischen Zimmertemperatur und etwa 150°) verwendet. Dicht unterhalb des CP überwiegen nun aber von vornherein die Drehprozesse und man darf diese Beobachtungen nicht auf Temperaturen weit unterhalb der CT verallgemeinern. Wahrscheinlich sind dort auch Wandverschiebungen wesentlich an der Anfangspermeabilität der Ferrite beteiligt[12]. In letzter Zeit wurden mit der Methode der BITTERschen Streifen an Ba Ferrit BLOCHsche Wände nachgewiesen (ebenso an Magnetit)[13, 14].

Es ist anzunehmen, daß bei Annäherung an den CP die Bezirke zugunsten der Wände immer kleiner werden bis sie schließlich als isolierte Inseln in einer paramagnetischen Umgebung aufzufassen sind (Fig. 7b).

---

[9] METZDORF, W.: Diplomarbeit München 1955 (unveröffentl.).
[10] DÖRING, W.: Z. Physik **124**, 501 (1948).
[11] SMIT, J., u. H. P. J. WIJN: Adv. Electr. **6**, 69 (1954).
[12] RADO, G. u. a.: Phys. Rev. **80**, 273 (1950); **88**, 909 (1952).
[13] ELSCHNER, B., u. W. ANDRÄ: Fortschr. Phys. **3**, 163 (1955).
[14] GALT, J. K.: Phys. Rev. **85**, 664 (1952).

Der Begriff der Wand hat dann keinen Sinn mehr. Die Wanddicke ist dabei umgekehrt proportional zu D [Gl. (9)].

In Fig. 8 ist der Übergang von einer Spinrichtung in die andere bei einer 180°-Wand für beide Fälle dargestellt. Die Wandenergie wird von der Wanddicke unabhängig, sobald in der Mitte der Wand „Unordnung" entsteht (Fig. 8b). Von Wandverschiebungen kann man dann nicht mehr sprechen und ein magnetisierendes Feld erzeugt nur noch Drehprozesse. Die „Inselbezirke" werden sich an Stellen minimaler Kristall- bzw. Spannungsenergie befinden. Der Beitrag dieser Drehprozesse zur Permeabilität soll von jetzt ab „nichtelastischer" μ-Anteil genannt

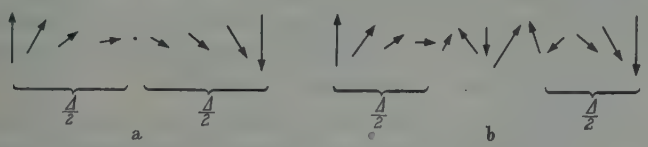


Fig. 8 a u. b. Spinübergang in einer 180°-Wand weit unterhalb (a) und unmittelbar unterhalb (b) des CURIE-Punktes

werden, weil die elastischen Kräfte [Gl. (9)] hier sehr klein sind. Er unterscheidet sich in folgenden Punkten vom elastischen Anteil:

a) Ein überlagertes Gleichfeld unterdrückt μ_{rev} dicht unterhalb des CP stärker als bei tieferen Temperaturen. Das Feld leistet ja dabei Arbeit gegen viel schwächere elastische Kräfte.

b) Der Verlustanteil μ_2 steigt bei Annäherung an den CP stärker an als μ_1. Die Eigenfrequenz eines elastischen Vorgangs ist

$$\omega_{res} \approx \sqrt{\frac{D'}{M}} \tag{10}$$

(D' = rücktreibende Kraft; M = träge Masse). Je schwächer die elastische Kraft ist, um so kleiner die Eigenfrequenz. μ_2 wächst aber bei Annäherung an die Eigenfrequenz des Magnetisierungsvorgangs, während μ_1 abnimmt.

c) Das Maximum des nichtelastischen μ-Anteils wird durch ein überlagertes Gleichfeld nicht oder nur unmerklich zu tieferen Temperaturen verschoben, gerade weil die elastischen Kräfte so klein sind (vgl. Ziffer 2 dieses Abschnitts).

Genau diese Beobachtungen aber wurden an dem, in Ziffer 1 dieses Abschnitts beschriebenen, zweiten schmalen Maximum der Permeabilität gemacht, während das erste breite Maximum das in Ziffer 2 beschriebene Verhalten zeigt (Fig. 2—5).

In Fig. 6 ist dargestellt wie man sich die Zusammensetzung beider μ-Anteile zu einer Kurve vorzustellen hätte. Es ist möglich, daß der Beginn des in Fig. 6 gestrichelt gezeichneten μ-Anteils unterhalb der CT

mit dem Punkt $\sqrt{\frac{K_0}{\lambda_0^2}}$ der KÖSTERschen Arbeit zusammenfällt, unterhalb dessen die Kristallenergie in Gl. (9) erst wirksam wird[6]. Die scharfe Trennung beider μ-Anteile in Fig. 6 ist eine grobe Idealisierung. In Wirklichkeit werden sie mehr oder weniger ineinander übergehen. Maßgebend dafür ist der Temperaturverlauf von I_s, λ_s, σ_i und K_1 sowie die Anisotropie der elastischen Kräfte im Material. Die Wände werden durch Abschmelzen *allmählich* dicker, verlieren also ihren „Wandcharakter". Wesentlich ist jedoch, daß dicht unterhalb des CP die in Fig. 7b dargestellte Inselstruktur vorhanden sein muß. (Einen weiteren Anhaltspunkt dafür findet man bei BECKER-DÖRING, Ferromagnetismus S. 128 oben, Berlin 1939.) Jedenfalls erklärt sie das unterschiedliche Verhalten des elastischen und nichtelastischen μ_1- und μ_2-Anteils, besonders hinsichtlich eines überlagerten Gleichfeldes.

Würde die Abnahme von I_s nicht zuerst an den Wänden sondern im Inneren der Bezirke stattfinden, so würde mit zunehmender Temperatur die *Zahl* der Wände *und* die der Bezirke wachsen, das magnetische Moment der einzelnen Bezirke abnehmen und die Wanddicke etwa gleichbleiben. Eine solche Vorstellung ist mit den experimentellen Befunden unvereinbar.

Das beobachtete Verhalten ist nicht etwa nur eine Eigenschaft des Kupferferrits, sondern wurde von FRAUNBERGER (unveröffentlicht) z.B. auch an Nickelpulver gefunden.

Zufolge obiger Überlegung müßte die Maximumsverschiebung des nichtelastischen μ-Anteils durch Überlagerung eines Gleichfeldes deutlicher werden wenn der CP tiefer liegt. Das ist tatsächlich der Fall (siehe später Fig. 12 und 13).

Es ist möglich, daß bei Annäherung an den CP durch das überlagerte Gleichfeld „wahre" Magnetisierung, d.h. Vergrößerung des Momentes durch innere Ausrichtung, erzeugt wird. Darüber geben die Messungen keine genauen Aufschlüsse (vgl. jedoch Ziffer 5 dieses Abschnitts). Das Maximum des nichtelastischen μ-Anteils ist aber sicher keine Folge der wahren Magnetisierung. Die Permeabilität müßte sonst bei Überlagerung eines starken Gleichfeldes, unter sonst gleichen Bedingungen, zunehmen. Sie nimmt aber ab.

4. Die Umwandlung bei 360° C. Der einfache Kupferferrit $Fe \cdot CuFe \cdot O_4$ zeigt nach FORRER[15] bei ungefähr 360° eine kristallographische Umwandlung. Über die Natur derselben ist noch nichts Genaues bekannt. FORRER konnte zeigen, daß unterhalb 360° die Koerzitivkraft steil ansteigt und er gibt bei Zimmertemperatur den abnormen Wert von 450 Oe an. Das wird als eine Folge starker innerer Verspannungen angesehen. Entspre-

[15] FORRER, R., R. BAFFIE u. P. FOURNIER: J. de Phys. 6, 71 (1945).

chend verhalten sich Magnetisierung und Entmagnetisierungsfaktor. Die $\mu - T$-Kurven zeigen genau das, was demnach zu erwarten ist:

a) Unterhalb 360° bis zur Zimmertemperatur herab ist μ_1 sehr klein (wenige Prozent vom Maximalwert) und μ_2 annähernd Null. Etwa bei 360° steigen μ_1 und μ_2 steil an (Fig. 2—5, 9 u. a.). Hieraus ist zu entnehmen, daß unterhalb 360° sehr starke innere Spannungen auftreten müssen.

b) Der Knickpunkt der $\mu - T$-Kurven bei 360° ist nicht scharf (Fig. 9). Die inneren Spannungen sind ja sicher nicht homogen und

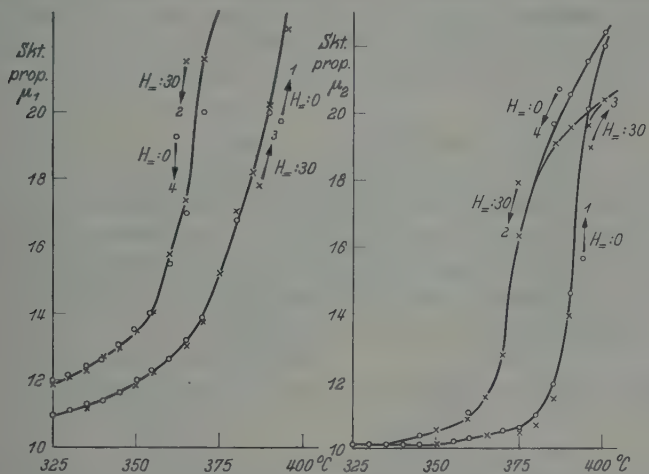


Fig. 9. Temperaturverlauf des Real- und Imaginärteils der komplexen Permeabilität bei Fe · CuFe · O_4 (2 Std bei 950° gesintert), Meßfrequenz 60 MHz. Die Pfeile bezeichnen den Temperaturgang der Messung. $H_=$: Überlagertes Gleichfeld

isotrop in der ganzen polykristallinen Probe verteilt. Die stärkste Richtungsänderung liegt im allgemeinen bei μ_1 bei etwas tieferer Temperatur als bei μ_2. Das ist verständlich, weil für starke innere Spannungen die Eigenfrequenz der Magnetisierungsvorgänge sehr hoch liegt. Eine Erniedrigung der Eigenfrequenz, sofern sie nicht sehr nahe an der Meßfrequenz liegt und wie sie bei Temperaturerhöhung durch Lockerung der elastischen Kräfte auftritt, macht sich in μ_1 relativ stärker bemerkbar als in μ_2[16].

c) Die Umwandlung bei 360° zeigt thermische Irreversibilität innerhalb etwa 15 bis 20° (Fig. 9). Diese Irreversibilität erwies sich in gewissen Grenzen als unabhängig von der Meßgeschwindigkeit und von der Stärke des überlagerten Gleichfeldes. Die Meßgeschwindigkeit wurde von 3 bis 60°/min variiert, die überlagerte Feldstärke von 0 bis 30 Oe.

Besonders die unter b) und c) aufgeführten Beobachtungen, die aus den FORRERschen Messungen noch nicht entnommen werden können,

[16] SNOEK, J.L.: Physica, Haag **14**, 207 (1948).

sprechen für eine kristallographische Umwandlung, wahrscheinlich eine spontane Verzerrung des Gitters. Als Ursache käme die Ausbildung einer Überstruktur der Cu- und Fe-Ionen auf den Oktaederplätzen des Gitters in Frage.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß die hier beschriebene Umwandlung eine Eigenschaft des einfachen Kupferferrits $Fe \cdot CuFe \cdot O_4$ ist und beim Mischferrit $Fe_2 \cdot CuFe_3 \cdot O_8$ nicht auftritt (Fig. 11, 12 und 16).

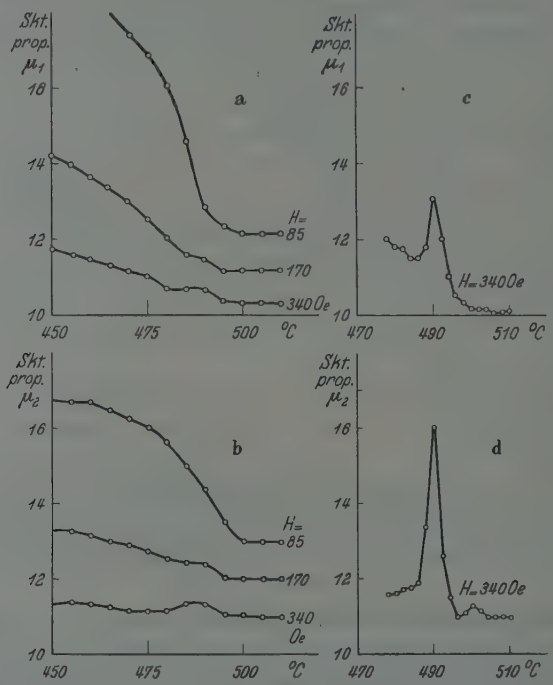


Fig. 10a—d. Temperaturverlauf des Real- (a, c) und Imaginärteils (b, d) der komplexen Permeabilität bei $Fe \cdot CuFe \cdot O_4$ (2 Std bei 800° gesintert), Meßfrequenz 45 MHz. Parameter: Überlagertes Gleichfeld. c und d bei zehnfacher Meßempfindlichkeit

5. Überlagerung starker Felder in unmittelbarer Nähe des CURIE-*Punktes.* Wie schon HELMRICH[17] beobachtet hat, tritt bei Überlagerung stärkerer Gleichfelder unmittelbar am CP ein zusätzliches kleines Maximum der Permeabilität auf und zwar bei allen bisher untersuchten Materialien (Eisen, Nickel, verschiedene Legierungen, Magnetit, Ferrite) und bei allen Meßfrequenzen.

Fig. 10 (vgl. auch Fig. 3, 4, 13) zeigt dies am Beispiel des Kupferferrits, links mit einfacher, rechts mit zehnfacher Meßempfindlichkeit. Diese Spitze tritt mit zunehmender Stärke des überlagerten Gleichfeldes

[17] HELMRICH, H.: Diss. München 1954 (unveröffentl.).

immer deutlicher hervor und läßt sich auch durch Felder bis zu 600 Oe nur sehr wenig unterdrücken. Ob sie überhaupt erst bei stärkeren Feldern entsteht oder nur vorher im steilen Teil der $\mu - T$-Kurve verborgen ist, kann noch nicht entschieden werden. Die Spitze erscheint *nicht* bei der Temperatur, bei der ohne Gleichfeld das Maximum des nichtelatischen μ-Anteils lag, ist auch immer deutlich von diesem getrennt, sondern stets unmittelbar dort, wo die $\mu - T$-Kurve in die paramagnetische Gerade abknickt. In Fig. 10 z.B. lag das Maximum für $H = 0$ bei 480° und der Knick bei 495°.

Wahrscheinlich handelt es sich, wie schon von HELMRICH vermutet, bei dieser kleinen Spitze um das Auftreten wahrer Magnetisierung. Sie würde in dem Fall ein recht gutes Kriterium für den CURIE-Punkt darstellen.

6. Reduktion des $Fe \cdot CuFe \cdot O_4$ zu $Fe_2 \cdot CuFe_3 \cdot O_8$. Wird das Oxydgemisch (CuO und Fe_2O_3) bei höheren Temperaturen als 950° an der Luft gesintert, so entsteht ein *kubischer Mischferrit* $Fe_2 \cdot Cu^{1+}Fe_3 \cdot O_8$ (CP 390°). In diesem ist nur jeder *vierte* Oktaederplatz von einem *ein*wertigen Kupferion besetzt, während im einfachen, *tetragonalen* Ferrit $Fe \cdot Cu^{2+}Fe \cdot O_4$ (CP 490°) jeder *zweite* Oktaederplatz von einem *zwei*wertigem Kupferion eingenommen wird. Im allgemeinen werden sich Mischkristalle zwischen einfachem und Mischferrit bilden.

Für die Reduktion und Oxydation des Cu-Ions ist die Gleichgewichtskonstante der Reaktion

$$2\,Cu^{2+}O \rightarrow Cu_2^{1+}O + O - 33{,}5\ \text{Cal.} \tag{11}$$

maßgebend. (Näheres bei ABEGG[18].)

Der jeweilige Anteil von Cu^{1+}- und Cu^{2+}-Ionen kann aus der Gewichtsdifferenz der Probe vor und nach jeder Sinterung bzw. Messung entnommen werden.

Ein äquimolekulares Gemisch von CuO und Fe_2O_3 wurde bei verschiedenen Temperaturen je 2 Std gesintert (Fig. 11). Dabei verändern die $\mu - T$-Kurven in folgender Weise ihr Aussehen:

a) Der CP verschiebt sich mit steigender Sintertemperatur durch Mischkristallbildung von 490° nach 390° (Fig. 11c). Die merkwürdigen Ausläufer am CP der $\mu - T$-Kurven in Fig. 11, 12, 13 und 16 sind nicht Anzeichen eines ferro-paramagnetischen Übergangsgebietes[19], sondern entstehen erst während der Messung an der Luft. Es oxydiert sich ein Teil der beim Sintern entstandenen Cu^{1+}-Ionen oberhalb etwa 300° wieder zu Cu^{2+}. Diese Oxydation und das Entstehen der Ausläufer kann qualitativ verfolgt werden.

[18] ABEGG, R.: Handbuch der anorganischen Chemie, Bd. II/2, S. 604. Leipzig 1905.

[19] FRAUNBERGER, F.: Z. Physik **132**, 212 (1952).

b) Die Umwandlung des tetragonalen $Fe \cdot CuFe \cdot O_4$ bei 360° tritt um so mehr zurück je kubischer der Mischkristall wird (Fig. 11). Die

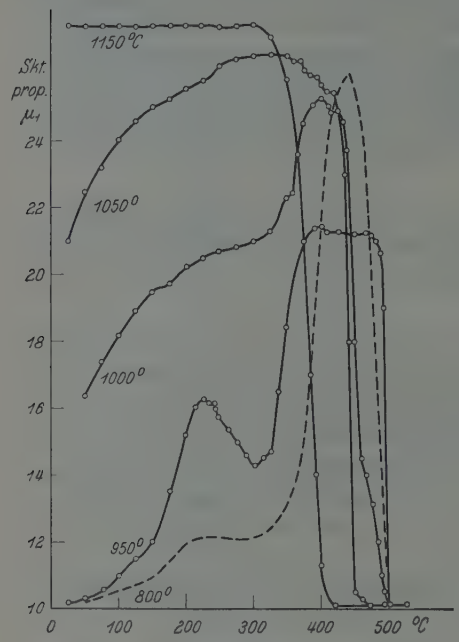


Fig. 11 a. Temperaturverlauf des Realteils der komplexen Permeabilität bei Kupferferrit. Meßfrequenz 45 MHz. Parameter: Sintertemperatur

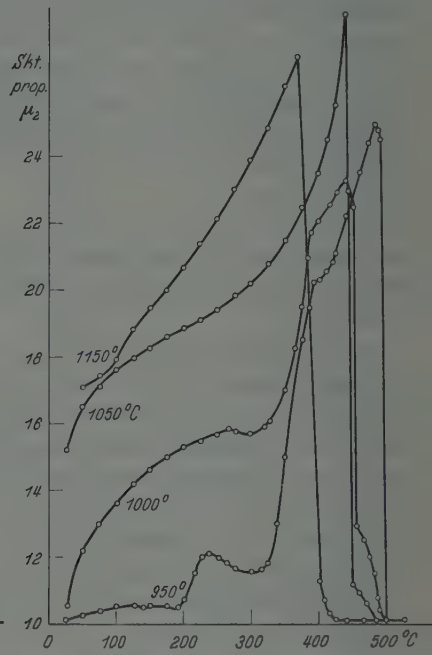


Fig. 11 b. Temperaturverlauf des Imaginärteils der komplexen Permeabilität bei Kupferferrit. Meßfrequenz 45 MHz. Parameter: Sintertemperatur

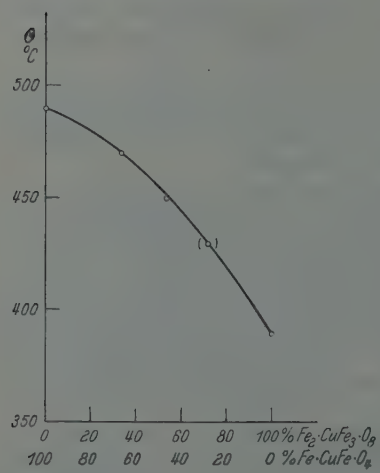


Fig. 11 c. CURIE-Punkt des Mischkristalls als Funktion der Zusammensetzung

Permeabilität unterhalb des Umwandlungspunktes steigt mit der Sintertemperatur erheblich an, und μ_1 hat schon bei Zimmertemperatur den hohen Wert wie beim $Fe \cdot CuFe \cdot O_4$ im Maximum. Das hat zwei Gründe: Wegen der kubischen Kristallsymmetrie sind erstens die durch Magnetostriktion erzwungenen inneren Spannungen viel geringer als im tetragonalen $Fe \cdot CuFe \cdot O_4$. Zweitens beträgt die Anzahl von BOHRschen Magnetonen pro Molekül *eins* beim $Fe \cdot CuFe \cdot O_4$ und *2,5* beim $Fe_2 \cdot CuFe_3 \cdot O_8$. Entsprechend wächst I_s und also auch die Permeabilität.

c) Interessant ist der konstante Verlauf von μ_1 von Zimmertemperatur bis etwa 300° bei reinem $Fe_2 \cdot CeFe_3 \cdot O_8$ (Fig. 11, 12 und 16). Die Abnahme von I_s mit der Temperatur wird hier vielleicht durch die Abnahme der elastischen Energie gerade kompensiert.

d) Der nichtelastische μ-Anteil (schmales Maximum dicht unterhalb des CP) tritt beim $Fe_2 \cdot CuFe_3 \cdot O_8$ fast nur bei μ_2 in Erscheinung (Fig. 11, 12 und 16). Warum das so ist, konnte nicht geklärt werden. Leider fehlen bisher exakte Messungen des Temperaturverlaufs von I_s, λ_s, σ_s und K_1 an diesem Ferrit unter definierten Herstellungsbedingungen. Fig. 12 und 16 zeigen aber wieder sehr deutlich, daß es sich beim elastischen und beim nichtelastischen μ-Anteil um zwei ganz verschiedene Vorgänge handelt.

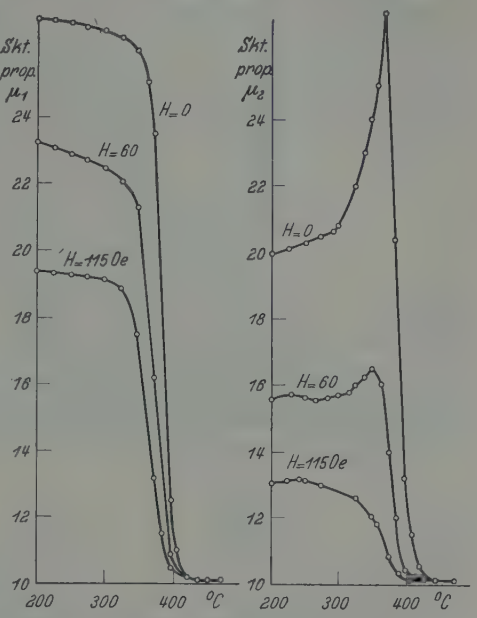


Fig. 12. Temperaturverlauf des Real- und Imaginärteils der komplexen Permeabilität bei $Fe_2 \cdot CuFe_3 \cdot O_8$ (2 Std bei 1150° gesintert), Meßfrequenz 15 MHz. Parameter: Überlagertes Gleichfeld

e) Bei Überlagerung eines Gleichfeldes treten dieselben Erscheinungen auf wie beim einfachen Ferrit $Fe \cdot CuFe \cdot O_4$. Fig. 12 zeigt wie der nichtelastische μ-Anteil im Verhältnis zum elastischen wieder leichter unterdrückt und hier auch das Maximum des nichtelastischen Anteils etwas zu tieferen Temperaturen verschoben wird (ebenso Fig. 13 am Beispiel eines Mischkristalls). In Fig. 13 ist wieder im starken äußeren Feld die kleine Spitze (vgl. Ziffer 5 dieses Abschnitts) am CP des Mischkristalls zu erkennen.

7. Reversible und irreversible Bildung des $Fe_2 \cdot CuFe_3 \cdot O_8$. Wie in Fig. 11a zu sehen ist, erscheint auch schon bei Sintertemperaturen unter 950° in der Gegend von etwa 225° eine kleine Erhebung im $\mu - T$-Verlauf. Es bildet sich auch bei tieferen Sintertemperaturen immer etwas $Fe_2 \cdot CuFe_3 \cdot O_8$ entsprechend Gl. (11). Jedoch wird diese geringe Menge einwertigen Kupfers durch kurzzeitiges Erwärmen an der Luft auf 400 bis 500° wieder zu Cu^{2+} oxydiert.

In Fig. 14 ist dargestellt, wie das, bei der ersten Messung nach dem Abschrecken, bei etwa 250° vorhandene kleine Maximum des $Fe_2 \cdot CuFe_3 \cdot O_8$

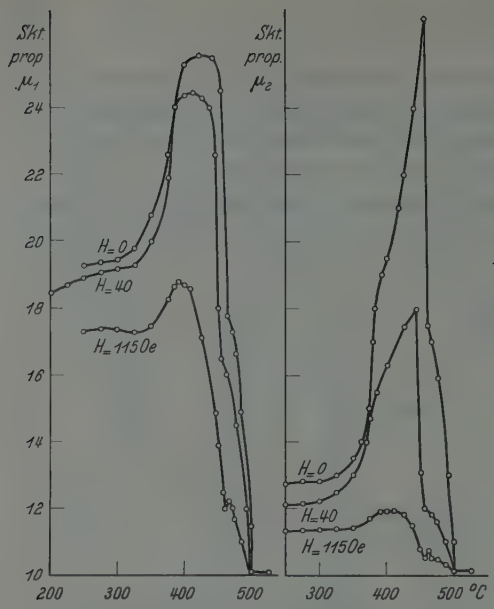


Fig. 13. Temperaturverlauf des Real- und Imaginärteils der komplexen Permeabilität bei einem Mischkristall mit 25% $Fe_2 \cdot CuFe_3 \cdot O_8$ und 75% $Fe \cdot CuFe \cdot O_4$ (2 Std bei 1000° gesintert), Meßfrequenz 30 MHz. Parameter: Überlagertes Gleichfeld

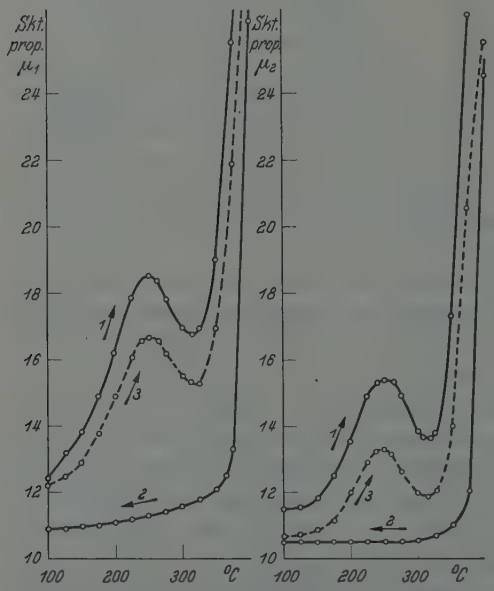


Fig. 14. Temperaturverlauf des Real- und Imaginärteils der komplexen Permeabilität bei $Fe \cdot CuFe \cdot O_4$ mit Spuren von $Fe_2 \cdot CuFe_3 \cdot O_8$ (2 Std bei 950° gesintert), Meßfrequenz 30 MHz. Kurven *1* und *2* in Luft, *3* in O_2-Atmosphäre gesintert

durch einmalige Erwärmung bis zum CP wieder zum Verschwinden gebracht werden kann: Kurve *1* und *2*. Ist diese Deutung richtig, dann müßte bei Sinterung in O_2-Atmosphäre das kleine Maximum bei 250° verschwinden. Kurve *3* in Fig. 14 zeigt das Ergebnis. Das Maximum ist zwar nicht verschwunden aber kleiner geworden. Der Partialdruck des O_2 in Gl. (11) muß also noch größer gewesen sein als der O_2-Druck im Ofenraum (etwa 40 Torr Überdruck). Ganz unterdrücken ließe sich die Bildung von $Fe_2 \cdot CuFe_3 \cdot O_8$ nur durch höhere O_2-Drucke während der Sinterung.

Fig. 15 zeigt den gleichen Vorgang wie Fig. 14 noch deutlicher. Nach dem Sintern bei 1000° überwiegt bei der ersten Messung (Pfeil 1) der Mischferrit $Fe_2 \cdot CuFe_3 \cdot O_8$. Die Reoxydation desselben zu $Fe \cdot CuFe \cdot O_4$ zwischen 400 und 500° läßt sich qualitativ während der Messung verfolgen. Kühlt man die Probe vom CP wieder ab (Pfeil 2), so besteht sie fast nur noch aus $Fe \cdot CuFe \cdot O_4$. In Fig. 15 ist auch gut zu erkennen, wie der nichtelastische μ-Anteil bei μ_2 viel deutlicher hervortritt als bei μ_1 (besonders beim $Fe_2 \cdot CuFe_3 \cdot O_8$, Kurve *1*).

Die hier beschriebene (reversible) Reduktion und

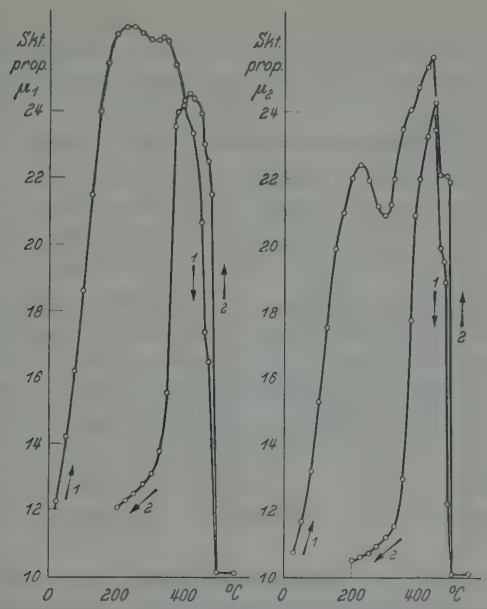


Fig. 15. Temperaturverlauf des Real- und Imaginärteils der komplexen Permeabilität von $Fe \cdot CuFe \cdot O$ mit 33% (Kurve *1*) bzw. 8% (Kurve 2) $Fe_2 \cdot CuFe_2 \cdot O_8$ (2 Std bei 1000° gesintert), Meßfrequenz 45 MHz

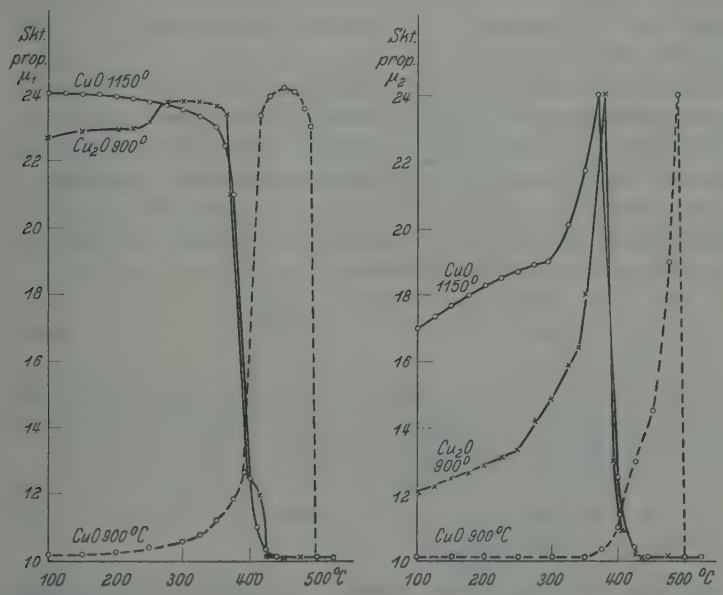


Fig. 16. Temperaturverlauf des Real- und Imaginärteils der komplexen Permeabilität bei $Fe_2 \cdot CuFe_2 \cdot O_8$ (———) und $Fe \cdot CuFe \cdot O_4$ (---------), Meßfrequenz 30 MHz. Parameter: Ausgangsoxyd und Sintertemperatur

Oxydation des Cu-Ions im Ferrit wird irreversibel bei Sintertemperaturen oberhalb etwa 1050°. Der dann fast quantitativ entstehende Mischferrit $Fe_2 \cdot CuFe_3 \cdot O_8$ oxydiert sich an der Luft nicht wieder zu $Fe \cdot CuFe \cdot O_4$; jedenfalls konnte auch nach zweistündigem Erhitzen bei 900° keine Spur $Fe \cdot CuFe \cdot O_4$ festgestellt werden.

Verwendet man als Ausgangsoxyd $Cu_2^{1+}O$ an Stelle von $Cu^{2+}O$, so sollte sich auch schon bei 900° Sintertemperatur der Mischferrit $Fe_2 \cdot CuFe_3 \cdot O_8$ bilden. Das ist in der Tat der Fall. Fig. 16 zeigt die $\mu - T$-Kurven des bei 1150° aus $CuO + Fe_2O_3$ und des bei 900° aus $Cu_2O + 5\ Fe_2O_3$ entstandenen $Fe_2 \cdot CuFe_3 \cdot O_8$. Sie stimmen in den wesentlichen Punkten überein. Zum Vergleich ist (gestrichelt) noch die Messung an bei 900° aus $CuO + Fe_2O_3$ entstandenem $Fe \cdot CuFe \cdot O_4$ eingetragen.

Das Cu_2O ist unterhalb etwa 900° instabil. Damit es sich nicht an der Luft oxydiert, wurde beim Sintern und Messen eine Argon-Schutzatmosphäre verwendet. Trotzdem bildete sich im CURIE-Gebiet bald ein Ausläufer an der $\mu - T$-Kurve, der sich nach 20 min schon bis 550° ausdehnte. Wahrscheinlich hatte sich ein Mischkristall mit Magnetit gebildet.

Zusammenfassung

Aus den $\mu - T$-Kurven von Kupferferrit, gepreßt mit geringen Drukken ohne Bindemittel, bei Frequenzen zwischen 15 und 60 MHz werden zahlreiche Aufschlüsse über die Art der reversiblen Magnetisierungsvorgänge und die Bildung verschiedener Modifikationen beim Sintern des Ferrits gewonnen:

1. Weit unterhalb des CP beruht μ_{rev} auf Wandverschiebungen. In unmittelbarer Nähe des CP sind keine Wände mehr vorhanden. μ_{rev} kann dort nur auf Drehprozessen beruhen. Die „Bezirke" sind dann als ferromagnetische Inseln in einer paramagnetischen Umgebung zu betrachten. Im Zwischengebiet werden die μ-Anteile, welche auf Wandverschiebungen bzw. Drehprozessen beruhen, durch Überlagerung eines Gleichfeldes über das Meßfeld getrennt.

2. Der bei Sintertemperaturen oberhalb 950° entstehende $Fe_2 \cdot CuFe_3 \cdot O_8$ unterscheidet sich in seinen $\mu - T$-Kurven wesentlich vom $Fe \cdot CuFe \cdot O_4$.

3. Der bei Sintertemperaturen unterhalb 950° entstehende $Fe \cdot CuFe \cdot O_4$ hat bei etwa 360° eine kristallographische Umwandlung mit endlichem Umwandlungsintervall und thermischer Irreversibilität.

4. Bei Überlagerung starker Magnetfelder (einige hundert Oersted) wird am CP eine kleine Spitze im $\mu - T$-Verlauf sichtbar. Sie wird als wahre Magnetisierung gedeutet.

Herrn Professor Dr. WALTHER GERLACH möchte ich für wertvolle Anregungen und die Bereitstellung von Mitteln zur Durchführung der Arbeit danken, Herrn Dr. FRIEDRICH FRAUNBERGER für seine freundliche Unterstützung und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Hilfe.

Zeitschrift für Physik, Bd. 146, S. 187—204 (1956)

Aus dem Institut für Theoretische Physik der Universität Heidelberg

Zur Theorie der Konversionskoeffizienten

Von

GUSTAV KRAMER

(Eingegangen am 21. März 1956)

Es werden die Konversionskoeffizienten für einen punktförmigen Kern und für einen endlichen Kern abgeleitet. Für einen punktförmigen Kern ergeben sich die korrespondenzmäßig erhaltenen Formeln. Das sog. „Eichproblem" in der Theorie der Konversionskoeffizienten stellt sich dabei als ein Scheinproblem heraus. Der Fehler durch Annahme eines punktförmigen Kerns wird für den K-Konversionskoeffizienten für magnetische Dipolübergänge in einem Extremfall zu 40% abgeschätzt.

Einleitung

N. TRALLI und G. H. GOERTZEL[1] behandelten zum ersten Male die Theorie der Konversionskoeffizienten auf quantenmechanischer Grundlage in einer Darstellung, in der die elektromagnetischen Potentiale nach Multipolen entwickelt wurden anstatt nach ebenen Wellen, wie H. R. HULME[2] es tat. Die Quantisierung des Strahlungsfeldes führten N. TRALLI und G. H. GOERTZEL unter Zugrundelegung der LORENTZ-Eichung durch, in der die COULOMBsche Wechselwirkung zwischen den geladenen Teilchen durch Austausch von virtuellen longitudinalen und skalaren Photonen zustande kommt. Die quantenmechanische Behandlung des longitudinalen und skalaren Feldes bereitet aber grundlegende Schwierigkeiten[3], die bis jetzt nur durch Einführung einer indefiniten Metrik in die Quantentheorie überwunden werden konnten[4,5]. Damit läßt sich die Wechselwirkung freier Teilchen widerspruchslos beschreiben, da sich bei freien Teilchen die LORENTZ-Bedingung an den Anfangszustand ψ_i

$$<\psi_i, \left(\operatorname{div} \mathfrak{A} + \frac{1}{c}\dot{\Phi}\right)\psi_i> = 0 \tag{1}$$

allgemein erfüllen läßt[6]. Bei gebundenen Zuständen ist jedoch die Konstruktion der Funktion ψ_i des Anfangszustandes, die (1) erfüllt, äußerst kompliziert und bis jetzt auch noch nicht versucht worden. Diese Schwierigkeiten wurden in der unter [1] zitierten Arbeit nicht berücksichtigt.

---

[1] TRALLI, N., u. G. H. GOERTZEL: Phys. Rev. **83**, 399 (1951).
[2] HULME, H. R.: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **154**, 487 (1936).
[3] COESTER, F., u. J. M. JAUCH: Phys. Rev. **78**, 149 (1951).
[4] GUPTA, S. N.: Proc. Phys. Soc. Lond. **63**, 681 (1950).
[5] BLEUER, K.: Helv. phys. Acta **23**, 567 (1950).
[6] HEITLER, W.: Quantum Theory of Radiation, 3. Aufl., S. 93ff. 1954.

Unter Vernachlässigung höherer strahlungstheoretischer Näherungen gingen N. TRALLI und G. H. GOERTZEL in ihren Endformeln für die Konversionskoeffizienten zu einem punktförmigen Kern über. Dieser Grenzübergang zu einem punktförmigen Kern ergab bei ihnen scheinbar nur dann ein vernünftiges Resultat, wenn sie durch eine Transformation von den Potentialen in der sog. HEITLER-Eichung[7,8], in der die Quantisierung durchgeführt worden war, zu den Potentialen in der sog. konventionellen Eichung übergingen[7,8], anderenfalls ergaben sich bei dem Grenzübergang divergente Integrale. Diese Schwierigkeit ist als sog. „Eichproblem" in der Theorie der Konversionskoeffizienten bekannt[8,9,10]. Es ist unverständlich, daß sich die Aussagen über die Konversionskoeffizienten für einen punktförmigen Kern durch eine Eichtransformation in so grundlegender Weise ändern sollten.

In der folgenden Arbeit wird die Wechselwirkung mit dem elektromagnetischen Feld in der COULOMB-Eichung formuliert, in der sich die spezielle LORENTZ-Bedingung div $\mathfrak{A} = 0$ erfüllen läßt. Damit fallen die Schwierigkeiten in Abschnitt 1 weg.

Unabhängig davon wird gezeigt, daß sich nach geeigneten Umformungen der Grenzübergang zu einem punktförmigen Kern ohne Eichtransformation durchführen läßt. Das in Abschnitt 2 angeführte „Eichproblem" stellt sich damit als ein Scheinproblem heraus. Dabei ergeben sich die bekannten Formeln für die Konversionskoeffizienten, die M. E. ROSE u. a.[11] den numerischen Berechnungen der Konversionskoeffizienten zugrunde gelegt haben. Die bei N. TRALLI und G. H. GOERTZEL aufgetretenen Divergenzen entstanden durch eine im Zusammenhang mit dem Grenzübergang nicht zulässige Vertauschung der Integration über die Ortskoordinaten des Elektrons mit der Integration über die Energie der Photonen in den Zwischenzuständen.

Zur Vereinfachung der Darstellung wird angenommen, daß die Nukleonen der Atomkerne einer DIRAC-Gleichung genügen. Es läßt sich jedoch zeigen (§4), daß für alle angestellten Überlegungen nur die Voraussetzungen eines linearen und eichinvarianten HAMILTON-Operators für den Kern und dessen Wechselwirkung mit dem Strahlungsfeld erforderlich ist. In einem besonderen § 5 wird die Vernachlässigung durch Annahme eines punkförmigen Kerns diskutiert und der Versuch gemacht, den Fehler für den magnetischen K-Konversionskoeffizienten für $L = 1$ in einem Extremfall abzuschätzen.

[7] TRALLI, N., u. G. H. GOERTZEL: l. c., Anhang.
[8] ROSE, M. E.: Multipole Fields. 1955.
[9] DANCOFF, S. M., u. P. MORRISON: Phys. Rev. **55**, 122 (1939).
[10] TRALLI, N.: Siehe Fußnote 1 auf S. 187.
[11] ROSE, M. E., G. H. GOERTZEL, B. J. SPINRAD, J. HARR u. P. STRONG: Phys. Rev. **83**, 79 (1951).

§ 1. Formulierung des Problems

Ein Atomkern in einem angeregten Zustand mit einer Anregungsenergie, die geringer ist als die Bindungsenergie eines Kernteilchens, wird in fast allen Fällen den Übergang in einen tieferen Energiezustand durch einen der folgenden Prozesse machen:

a) Emission von γ-Strahlen,

b) Abgabe der Anregungsenergie an die Hüllenelektronen des Kerns,

c) Erzeugung von Elektron-Positron-Paaren, wenn die Anregungsenergie größer als $2\,mc^2$ ist.

Das Verhältnis der Häufigkeit N_e des Prozesses b) zur Häufigkeit N_q des Prozesses a) wird als innerer Konversionskoeffizient

$$\alpha = \frac{N_e}{N_q} \tag{2}$$

bezeichnet. Das Verhältnis der Häufigkeit N_p des Prozesses c) zu N_q nennt man den Paarbildungskoeffizienten

$$\Gamma = \frac{N_p}{N_q}\,. \tag{3}$$

Wir beschränken uns auf die Berechnung der Konversionskoeffizienten α, denn die Theorie der Paarbildung ist ganz analog der Theorie der Konversion.

Die Wechselwirkung zwischen dem Kern und den Elektronen besteht aus dem elektromagnetischen Feld, das in der Coulomb-Eichung durch ein Vektorpotential $\mathfrak{A}(\mathfrak{r})$ mit $\operatorname{div}\mathfrak{A}(\mathfrak{r}) = 0$ beschrieben wird. Genügen die A-Nukleonen des Kerns und ebenso die Elektronen einer Dirac-Gleichung, so hat der Wechselwirkungsoperator H, bestehend aus der Wechselwirkung zwischen Kern und Feld, Elektron und Feld und der direkten Coulombschen Wechselwirkung, folgende Gestalt ($\hbar = c = 1$, e = Elementarladung):

$$\left.\begin{aligned} H = {} & e_E\left(\vec{\alpha}_E\,\mathfrak{A}(\mathfrak{r}_E)\right) + \\ & + \sum_{n=1}^{A}\left\{e_n\left(\vec{\alpha}_n\,\mathfrak{A}(\mathfrak{r}_n)\right) - \mu_n\frac{e}{2M_n}\beta_n\,\vec{\sigma}_n\,\mathfrak{H}(\mathfrak{r}_n) + i\,\mu_n\frac{e}{2M_n}\beta_n\,\vec{\alpha}_n\,\mathfrak{E}(\mathfrak{r}_n)\right\} + \\ & \qquad + \sum_{n=1}^{A}\frac{e_n\,e_E}{|\mathfrak{r}_n - \mathfrak{r}_E|}\,, \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

$e_n = e$ für Protonen	$\mu_n = \mu_p - 1$	für Protonen
$e_n = 0$ für Neutronen	$\mu_n = \mu_N$	für Neutronen
$e_E = -e$ für Elektronen	μ_N, μ_p	magnetisches Moment des Neutrons bzw. Protons pro Kernmagneton.

Dabei ist $\mathfrak{E} = -\dot{\mathfrak{A}} - \nabla\Phi$ die elektrische Feldstärke, $\mathfrak{H} = \operatorname{rot}\mathfrak{A}$ die magnetische Feldstärke. In der Wechselwirkung zwischen Kern und Feld haben wir auch das vom BOHRschen Kernmagneton abweichende Moment der Protonen und der Neutronen berücksichtigt, so daß auch die Neutronen an der elektromagnetischen Wechselwirkung beteiligt sind, die zu einer Wechselwirkung der Neutronen mit der Elektronenhülle führt[12]. Da die elektrische Feldstärke sich aus $\mathfrak{E} = -\dot{\mathfrak{A}} - \nabla\Phi$ ergibt und in unserem Falle das skalare Potential

$$\Phi = \sum_{n=1}^{A} \frac{e_n}{|\mathfrak{r} - \mathfrak{r}_n|} + \frac{e_E}{|\mathfrak{r} - \mathfrak{r}_E|} \tag{5}$$

ist, enthält H auch das Wechselwirkungsglied

$$-\sum_{n=1}^{A} i\mu_E \frac{e}{2M_n} \beta_n \vec{\alpha}_n \nabla_n \frac{e_n}{|\mathfrak{r}_E - \mathfrak{r}_n|}, \tag{6}$$

das zu einer unmittelbaren Wechselwirkung der einzelnen Kernteilchen mit den Elektronen führt, ähnlich wie der COULOMB-Wechselwirkungsoperator

$$\sum_{n=1}^{A} \frac{e_n e_E}{|\mathfrak{r}_n - \mathfrak{r}_E|}. \tag{7}$$

Wir können also unseren gesamten Wechselwirkungsoperator als Summe eines in e linearen Operators H^S, der die Wechselwirkung mit dem Feld beschreibt und eines in e quadrischen Operators H^C schreiben, der bei der von uns gewählten Echiung die direkte Wechselwirkung zwischen Kern und Elektronen angibt:

$$H = H^S + H^C, \tag{8}$$

$$\left.\begin{aligned} H^S &= e_E\left(\vec{\alpha}_E \mathfrak{A}(\mathfrak{r}_E)\right) + \\ &+ \sum_{n=1}^{A} \left\{ e_n\left(\vec{\alpha}_n \mathfrak{A}(\mathfrak{r}_n)\right) - \mu_n \frac{e}{2M_n} \beta_n \vec{\sigma}_n \operatorname{rot}\mathfrak{A}(\mathfrak{r}_n) - i\mu_n \frac{e}{2M_n} \beta_n \vec{\alpha}_n \dot{\mathfrak{A}}(\mathfrak{r}_n) \right\}, \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

$$H^C = \sum_{n=1}^{A} \left\{ \frac{e_n e_E}{|\mathfrak{r}_n - \mathfrak{r}_E|} - i\mu_n \frac{e}{2M_n} \beta_n \vec{\alpha}_n \nabla_n \frac{e_E}{|\mathfrak{r}_n - \mathfrak{r}_E|} \right\}. \tag{10}$$

Zur Quantisierung des Strahlungsfeldes entwickeln wir das Vektorpotential $\mathfrak{A}(\mathfrak{r})$ nach divergenzfreien Multipolen $\vec{A}^{\tau}_{LM}(kr)$ (τ = magnetisch oder elektrisch)[13, 14, 15]

$$\left.\begin{aligned} \vec{A}^{m}_{LM}(kr) &= \frac{1}{\sqrt{L(L+1)}} (\mathfrak{r} \times \nabla)\, \Phi_{LM} \\ \vec{A}^{e}_{LM}(kr) &= \frac{-1}{k\sqrt{L(L+1)}} \operatorname{rot}(\mathfrak{r} \times \nabla)\, \Phi_{LM} \end{aligned}\right\} \text{ mit } \Phi_{LM} = \sqrt{\frac{2}{\pi}}\, k j_L(kr)\, Y_{LM}\left(\frac{\mathfrak{r}}{r}\right) \tag{11}$$

---

[12] STECH, B.: Z. Naturforsch. **7**a, 410 (1952); **8**a, 1 (1956) und die dort zitierte Literatur.

[13] ROSE, M. E.: Siehe Fußnote 8 auf S. 188.

[14] TRALLI, N., u. G. H. GOERTZEL: loc. cit., Anhang.

[15] FRANZ, W.: Z. Physik **127**, 363 (1950).

[$j_L(kr) \equiv$ sphärische BESSEL-Funktion, $Y_{LM}(\mathfrak{r}/r) \equiv$ Kugelflächenfunktion], die Eigenfunktionen des Quadrates des Drehimpulses und der z-Komponente des Drehimpulses sind, und deswegen für das vorliegende Problem geeigneter sind als ebene Wellen:

$$\mathfrak{A}(\mathfrak{r}) = \sum_{L,M,\tau} \int_0^\infty dk \left\{ q_{LM}^{\tau}(k)\, \vec{A}_{LM}^{\tau}(kr) + q_{LM}^{\tau *}(k)\, \vec{A}_{LM}^{\tau *}(kr) \right\}. \tag{12}$$

Die Vernichtungs- und Erzeugungsoperatoren $q_{LM}^{\tau}(k)$ bzw. $q_{LM}^{\tau *}(k)$ besitzen bei der von N. TRALLI und G. H. GOERTZEL[16] verwendeten Normierung der Multipole folgende Matrixelemente in bezug auf Zustände mit festen Photonenzahlen:

$$\left.\begin{aligned} < n_f^{(\mu)} | q_\mu | n_i^{(\mu)} > &= \sqrt{\frac{2\pi}{k}}\, \sqrt{n_i^{(\mu)}}\, \delta_{n_f^{(\mu)},\, n_i^{(\mu)}-1} \\ < n_f^{(\mu)} | q_\mu^* | n_i^{(\mu)} > &= \sqrt{\frac{2\pi}{k}}\, \sqrt{n_f^{(\mu)}+1}\, \delta_{n_f^{(\mu)},\, n_i^{(\mu)}+1} \\ (\mu &\equiv (L, M, \tau, k)). \end{aligned}\right\} \tag{13}$$

Die Wahrscheinlichkeit N_q, daß der Kern durch Emission von γ-Strahlen vom Zustand $\psi_i^K(\mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2, \ldots, \mathfrak{r}_A)$, wobei für alle Variablen des n-ten Nukleons $\mathfrak{r}_n$ geschrieben ist, mit der Energie E_i^K in den Zustand ψ_f^K mit der Energie E_f^K übergeht, ergibt sich in erster Näherung aus:

$$\left.\begin{aligned} N_q = \frac{4\pi^2}{W} \sum_{L,M,\tau} \Bigg| \int_0^R \psi_f^{K*} \Big\{ (\vec{\alpha}_n \vec{A}_{LM}^{\tau *}(Wr_n)) - \\ - \mu_n \frac{e}{2M_n} [\beta_n \vec{\sigma}_n \operatorname{rot} \vec{A}_{LM}^{\tau *}(Wr_n) + i\beta_n \vec{\alpha}_n iW \vec{A}_{LM}^{\tau *}(Wr_n)] \psi_i^K \Big\} d\tau_K \Bigg|^2 \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

(R ist der Kernradius, $d\tau_K \equiv d\tau_1\, d\tau_2 \ldots d\tau_A$, $W = E_i^K - E_f^K$).

Wir berechnen jetzt N_e, d. h. die Wahrscheinlichkeit für Konversion. Im Anfangszustand i dieses Prozesses befindet sich der Kern im angeregten Zustand ψ_i^K und das Elektron in einem gebundenen Zustand ψ_i^E mit der Energie E_i^E, die wegen $E_i^E \ll E_i^K$ vernachlässigt werden kann. Im Endzustand ist der Kern in einen tiefer liegenden Energiezustand ψ_f^K übergegangen und dafür hat ein Elektron die Atomhülle mit der Energie $E_f^E = E_i^K - E_f^K = W$ verlassen. Die Wahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit für diesen Übergang ergibt sich dann aus:

$$\left.\begin{aligned} N_e &= 2\pi\, |U_{fi}(W)|^2 \\ U_{fi}(W) &= H_{fi}^C(W) + \lim_{\sigma \to 0} \sum_{m \neq i} \frac{H_{fm}^S H_{mi}^S}{E_f^K + E_f^E - E_m + i\sigma}, \end{aligned}\right\} \tag{15}$$

das durch Störungsrechnung bis zur zweiten Ordnung gewonnen worden ist[17]. Als Zwischenzustände m ergeben bei dieser Näherung nur die zwei

[16] TRALLI, N.: Siehe Fußnote 1 auf S. 187.
[17] HEITLER, W.: l. c., S. 163ff.

folgenden Zustände, die mit dem Anfangs- und Endzustand in der Tabelle 1 zusammengestellt sind, nicht verschwindende Matrixelemente:

Tabelle 1

Zustand	Kernzustand	Elektronen-zustand	Photonenzahl	Gesamtenergie
Anfangszustand	ψ_i^K	ψ_i^E	0	$E_i^E + E_i^K$
Erster Zwischenzustand . .	ψ_f^K	ψ_i^E	1	$E_f^K + E_i^E + k$
Zweiter Zwischenzustand . .	ψ_i^K	ψ_f^E	1	$E_i^K + E_f^E + k$
Endzustand	ψ_f^K	ψ_f^E	0	$E_f^K + E_f^E$

Im ersten Zwischenzustand ist der Kern aus dem Zustand ψ_i^K in den Zustand ψ_f^K übergegangen und hat dafür ein Photon emittiert, das dann vom Elektron absorbiert wird, wenn es in den Endzustand ψ_f^E übergeht. Beim zweiten Zwischenzustand ist die Rolle von Kern und Elektron vertauscht.

Auf Grund von (9), (10), (12), (13) und (15) erhalten wir für das Matrixelement $U_{fi}(W)$:

$$U_{fi}(W) = \sum_{j=1}^{3} U_{fi}^{(j)}\,(\text{elektr}) + U_{fi}^{(j)}\,(\text{magn}). \tag{16}$$

In (16) bedeutet $U_{fi}^{(1)}(\text{magn})$ folgender Ausdruck:

$$\left.\begin{aligned} U_{fi}^{(1)}(\text{magn}) = \lim_{\sigma\to 0} \sum_{L,M} \sum_{n=1}^{A} e_E\, e_n \int_0^\infty dk \,\times \\ \times \frac{2\pi}{k} \left\{ \frac{\int \psi_f^{K*} \vec{\alpha}\, \vec{A}_{LM}^{\mathrm{m}*}(k r_n)\, \psi_i^K\, d\tau_K \int \psi_f^{E*} \vec{\alpha}_E\, \vec{A}_{LM}^{\mathrm{m}}(k r_E)\, \psi_i^E\, d\tau_E}{W - k + i\sigma} - \right. \\ \left. - \frac{\int \psi_f^{K*} \vec{\alpha}_n\, \vec{A}_{LM}^{\mathrm{m}}(k r_n)\, \psi_i^K\, d\tau_K \int \psi_f^{E*} \vec{\alpha}_E\, \vec{A}_{LM}^{\mathrm{m}*}(k r_E)\, \psi_i^E\, d\tau_E}{W + k + i\sigma} \right\}, \end{aligned}\right\} \tag{17}$$

dagegen $U_{fi}^{(1)}(\text{elektr})$:

$$\left.\begin{aligned} U_{fi}^{(1)}(\text{elektr}) = \sum_{n=1}^{A} \int \psi_f^{K*}\, \psi_f^{E*} \frac{e_n\, e_E}{|\mathfrak{r}_E - \mathfrak{r}_n|} \cdot \psi_i^K\, \psi_i^E\, d\tau_K\, d\tau_E + \\ + \lim_{\sigma\to 0} \sum_{L,M} \sum_{n=1}^{A} e_n\, e_E \int_0^\infty dk \,\times \\ \times \frac{2\pi}{k} \left\{ \frac{\int \psi_f^{K*} \vec{\alpha}_n\, \vec{A}_{LM}^{\mathrm{el}*}(k r_n)\, \psi_i^K\, d\tau_K \int \psi_f^{E*} \vec{\alpha}_E\, \vec{A}_{LM}^{\mathrm{el}}(k r_E)\, \psi_i^E\, d\tau_E}{W - k + i\sigma} - \right. \\ \left. - \frac{\int \psi_f^{K*} \vec{\alpha}_n\, \vec{A}_{LM}^{\mathrm{el}}(k r_n)\, \psi_i^K\, d\tau_K \int \psi_f^{E*} \vec{\alpha}_E\, \vec{A}_{LM}^{\mathrm{el}*}(k r_E)\, \psi_i^E\, d\tau_E}{W + k + i\sigma} \right\}. \end{aligned}\right\} \tag{18}$$

Die Gl. (17) für $U_{fi}^{(1)}$(magn) stimmt mit der von N. TRALLI und G. H. GOERTZEL abgeleiteten überein. Dasselbe gilt für die Matrixelemente in $U_{fi}^{(1)}$(elektr), die die elektrischen Potentiale $\vec{A}_{LM}^{\mathrm{el}}(kr)$ enthalten. Da wir den Wechselwirkungsoperator H unter Verwendung der unproblematischen COULOMB-Eichung aufgestellt haben, haben wir in $U_{fi}^{(1)}$(elektr) das COULOMB-Matrixelement $\sum_{n=1}^{A} \int \psi_f^{K*} \psi_f^{E*} \frac{e_n e_E}{|\mathfrak{r}_E - \mathfrak{r}_n|} \psi_i^K \psi_i^E \, d\tau_K \, d\tau_E$ erhalten. Bei N. TRALLI und G. H. GOERTZEL treten dafür durch die Verwendung der LORENTZ-Eichung Matrixelemente auf, die das longitudinale Potential $\vec{A}_{LM}^{\mathrm{long}} = \frac{1}{k} \nabla \Phi_{LM}$ und das skalare Potential Φ_{LM} enthalten. Irrtümlicherweise ergibt bei ihnen die weitere Ausrechnung, daß diese Matrixelemente keinen Beitrag zu $U_{fi}^{(1)}$(elektr) liefern, so daß sie zu der Ansicht kamen, daß die Theorie der Konversionskoeffizienten nur dann für einen punktförmigen Kern die nach dem Korrespondenzprinzip abgeleiteten Formeln von M. E. ROSE u. a.[18] liefern würde, wenn man die LORENTZ-Eichung einführt. In Wirklichkeit ergeben diese Matrixelemente gerade das COULOMB-Matrixelement. Im nächsten Abschnitt werden wir zeigen, daß auch bei der Berechnung der Matrixelemente mit $\vec{A}_{LM}^{\mathrm{el}}$ in Gl. (18) noch ein Term auftritt, der gerade gleich dem negativen COULOMB-Matrixelement ist, so daß das COULOMB-Matrixelement in $U_{fi}^{(1)}$(elektr) wegfällt. N. TRALLI und G. H. GOERTZEL haben sich auf die Wechselwirkung $\vec{\alpha} \cdot \mathfrak{A}$ beschränkt und haben daher nur die Matrixelemente $U_{fi}^{(1)}$(magn), $U_{fi}^{(1)}$(elektr) in (17) und (18) berechnet. Da wir im Ansatz für die Wechselwirkungsenergie H in (4) auch die anomalen magnetischen Momente der Protonen und Neutronen berücksichtigt haben, erhalten wir noch die Matrixelemente $U_{fi}^{(2)}$(magn), $U_{fi}^{(2)}$(elektr), $U_{fi}^{(3)}$(magn) und $U_{fi}^{(3)}$(elektr), die folgende Gestalt haben:

$$\left.\begin{aligned} U_{fi}^{(2)}(\tau) &= \lim_{\sigma \to 0} \sum_{L,M} \sum_{n=1}^{A} e_E \int_0^\infty dk \times \qquad (\tau = \text{magn, elektr}) \\ &\times \frac{2\pi}{k} \left\{ \frac{\int \psi_f^{K*} \left(-\mu_n \frac{e}{2M_n} \beta_n \vec{\sigma}_n\right) \operatorname{rot} \vec{A}_{LM}^{\tau*}(kr_n) \psi_i^K \, d\tau_K \int \psi_f^{E*} \vec{\alpha}_E \vec{A}_{LM}^{\tau}(kr_E) \psi_i^E \, d\tau_E}{W - k + i\sigma} - \right. \\ &\left. - \frac{\int \psi_f^{K*} \left(-\mu_n \frac{e}{2M_n} \beta_n \vec{\sigma}_n\right) \operatorname{rot} \vec{A}_{LM}^{\tau}(kr_n) \psi_i^K \, d\tau_K \int \psi_f^{E*} \vec{\alpha}_E \vec{A}_{LM}^{\tau*}(kr_E) \psi_i^E \, d\tau_E}{W + k + i\sigma} \right\}, \end{aligned}\right\} \quad (19)$$

[18] ROSE, M. E.: Siehe Fußnote 11 auf S. 188.

$$U_{fi}^{(3)}(\text{magn}) = \lim_{\sigma\to 0} \sum_{L,M} \sum_{n=1}^{A} e_E \int_0^\infty dk \times$$

$$\times \frac{2\pi}{k} \left\{ \frac{\int \psi_f^{K*}\left(i\mu_n \frac{e}{2M_n} \beta_n \vec{\alpha}_n\right)\left(-ik\vec{A}_{LM}^{\mathrm{m}*}(kr_n)\right)\psi_i^K d\tau_K \int \psi_f^{E*}\vec{\alpha}_E \vec{A}_{LM}^{\mathrm{m}}(kr_E)\psi_i^E d\tau_E}{W-k+i\sigma} - \right.$$

$$\left. - \frac{\int \psi_f^{K*}\left(i\mu_n \frac{e}{2M_n} \beta_n \vec{\alpha}_n\right)\left(ik\vec{A}_{LM}^{\mathrm{m}}(kr_n)\right)\psi_i^K d\tau_K \int \psi_f^{E*}\vec{\alpha}_E \vec{A}_{LM}^{\mathrm{m}*}(kr_E)\psi_i^E d\tau_E}{W+k+i\sigma} \right\},$$

$$U_{fi}^{(3)}(\text{elektr}) = \sum_{n=1}^{A} \int \psi_f^{K*}\psi_f^{E*}\left(-i\mu_n \frac{e}{2M_n}\beta_n \vec{\alpha}_n\right) \nabla_n \frac{e_E}{|\mathfrak{r}_E - \mathfrak{r}_n|} \cdot \psi_i^E \psi_i^K d\tau_E\, d\tau_K +$$

$$+ \lim_{\sigma\to 0} \sum_{L,M} \sum_{n=1}^{A} e_E \int_0^\infty dk \times$$

$$\times \frac{2\pi}{k} \left\{ \frac{\int \psi_f^{K*}\left(i\mu_n \frac{e}{2M_n} \beta_n \vec{\alpha}_n\right)\left(-ik\vec{A}_{LM}^{\mathrm{el}*}(kr_n)\right)\psi_i^K d\tau_K \int \psi_f^{E*}\vec{\alpha}_E \vec{A}_{LM}^{\mathrm{el}}(kr_E)\psi_i^E d\tau_E}{W-k+i\sigma} - \right.$$

$$\left. - \frac{\int \psi_f^{K*}\left(i\mu_n \frac{e}{2M_n} \beta_n \vec{\alpha}_n\right)\left(ik\vec{A}_{LM}^{\mathrm{el}}(kr_n)\right)\psi_i^K d\tau_K \int \psi_f^{E*}\vec{\alpha}_E \vec{A}_{LM}^{\mathrm{el}*}(kr_E)\psi_i^E d\tau_E}{W+k+i\sigma} \right\}.$$

Die weitere Ausrechnung der Matrixelemente U_{fi} erfolgt so, daß man zuerst über die Energie k der Photonen in den Zwischenzuständen integriert. Man hat zu beachten, daß man dabei die k-Integration mit der Integration über die Ortskoordinaten der Nukleonen und des Elektrons vertauscht. Diese Vertauschung ist gerechtfertigt, wenn die nach der k-Integration entstandenen Integrale noch existieren. N. TRALLI und G. H. GOERTZEL erhielten bei $U_{fi}^{(1)}(\text{elektr})$ divergente Integrale, wenn sie zu einem punktförmigen Kern übergingen. Dies deutet darauf hin, daß die Integrationen in diesem Fall nicht vertauscht werden dürfen. Durch geeignete Umformungen der Matrixelemente vor der Integration über k, die wir im nächsten Paragraphen durchführen wollen, läßt sich erreichen, daß die Vertauschung der Integrationen möglich ist.

§ 2. Die Berechnung der Matrixelemente für die Konversion

Wegen $Y_{LM}^* = (-1)^M Y_{L(-M)}$ können wir die zwei Glieder unter dem Integral über k in $U_{fi}^{(1)}(\text{magn})$ [siehe (17)] zusammenfassen zu:

$$\left.\begin{aligned} U_{fi}^{(1)}(\text{magn}) = \lim_{\sigma\to 0} \sum_{L,M} \sum_{n=1}^{A} \int 4\pi e_E e_n \int_0^\infty \frac{dk}{(W+i\sigma)^2 - k^2} \times \\ \times \int \psi_f^{K*}\vec{\alpha}_n \vec{A}_{LM}^{\mathrm{m}*}(kr_n)\psi_i^K d\tau_K \int \psi_f^{E*}\vec{\alpha}_E \vec{A}_{LM}^{\mathrm{m}}(kr_E)\psi_i^E d\tau_E. \end{aligned}\right\} \quad (22)$$

Setzen wir jetzt in (22) die Definition für die magnetischen Potentiale

$$\vec{A}^{\mathrm{m}}_{LM}(kr) = \frac{1}{\sqrt{\frac{\pi}{2} L(L+1)}} k j_L(kr)\,(\mathfrak{r}\times\nabla)\,Y_{LM}\left(\frac{\mathfrak{r}}{r}\right)$$

ein und verwenden zur Integration über k die Formel[19]:

$$\int_0^\infty \frac{j_\mu(kr_1)\,j_\mu(kr_2)\,k^2\,dk}{W^2-k^2} = -\frac{1}{2}\pi i W h_\mu(Wr_1)\,j_\mu(Wr_2) \quad \text{für} \quad r_1 \geqq r_2 \tag{23}$$

[Imaginärteil $(W) > 0$ und $h_\mu \equiv$ sphärische HANKEL-Funktion erster Art], so erhalten wir für $U^{(1)}_{fi}$(magn) in Übereinstimmung mit N. TRALLI und G. H. GOERTZEL:

$$\left.\begin{aligned} U^{(1)}_{fi}(\mathrm{magn}) = -\frac{2\pi^2 i}{W}\sum_{n=1}^{A} e_E\, e_n \sum_{L,M}\Bigg\{ & \int_R^\infty \psi_f^{E*}\,\vec{\alpha}_E\,\vec{B}^{\mathrm{m}}_{LM}(Wr_E)\,\psi_i^E\,d\tau_E \times \\ & \times \int_0^R \psi_f^{K*}\,\vec{\alpha}_n\,\vec{A}^{\mathrm{m}*}_{LM}(Wr_n)\,\psi_i^K\,d\tau_K + \\ & + \int_0^R \left[\psi_f^{E*}\,\vec{\alpha}_E\,\vec{B}^{\mathrm{m}}_{LM}(Wr_E)\,\psi_i^E \int_0^{r_E} \psi_f^{K*}\,\vec{\alpha}_n\,\vec{A}^{\mathrm{m}*}_{LM}(Wr_n)\,\psi_i^K\,d\tau_K\right] d\tau_E + \\ & + \int_0^R \left[\psi_f^{E*}\,\vec{\alpha}_E\,\vec{A}^{\mathrm{m}}_{LM}(Wr_E)\,\psi_i^E \int_{r_E}^{R} \psi_f^{K*}\,\vec{\alpha}_n\,\vec{B}^{\mathrm{m}*}_{LM}(Wr_n)\,\psi_i^K\,d\tau_K\right] d\tau_E\Bigg\}. \end{aligned}\right\} \tag{24}$$

Die Potentiale

$$\vec{B}^{\mathrm{m}}_{LM}(Wr) = \frac{1}{\sqrt{\frac{\pi}{2} L(L+1)}}\, W h_L(Wr)\,(\mathfrak{r}\times\nabla)\,Y_{LM}\left(\frac{\mathfrak{r}}{r}\right) \tag{24a}$$

haben die gleiche Form wie die Potentiale $\vec{A}^{\mathrm{m}}_{LM}(Wr)$, nur sind an Stelle der sphärischen BESSEL-Funktion die sphärischen HANKEL-Funktionen getreten. Die $\vec{B}^{\mathrm{r}}_{LM}$ beschreiben also auslaufende Lichtwellen im Gegensatz zu den $\vec{A}^{\mathrm{r}}_{LM}$, die stehende Wellen darstellen.

Für das Matrixelement $U^{(1)}_{fi}$(elektr) erhält man durch Zusammenfassung der beiden Glieder unter dem Integral in (18):

$$\left.\begin{aligned} U^{(1)}_{fi}(\mathrm{elektr}) = \lim_{\sigma\to 0} \sum_{L,M}\sum_{n=1}^{A} 4\pi e_n e_E \int_0^\infty \frac{dk}{(W+i\sigma)^2-k^2} \times \\ \times \left\{\int \psi_f^{K*}\,\vec{\alpha}_n\,\vec{A}^{\mathrm{el}*}_{LM}(kr_n)\,\psi_i^K\,d\tau_K \int \psi_f^{E*}\,\vec{\alpha}_E\,\vec{A}^{\mathrm{el}}_{LM}(kr_E)\,\psi_i^E\,d\tau_E\right\} + \\ + \sum_{n=1}^{A} \psi_f^{K*}\,\psi_f^{E*}\,\frac{e_n e_E}{|\mathfrak{r}_E-\mathfrak{r}_n|}\,\psi_i^E\,\psi_i^K\,d\tau_E\,d\tau_K. \end{aligned}\right\} \tag{25}$$

[19] WATSON, G. N.: A Treatise on the Theory of BESSEL Functions, S. 429. 1948

STERLING CHEMISTRY LIBRARY

Das elektrische Potential

$$\vec{A}^{\mathrm{el}}_{LM}(kr) = \frac{-1}{k\sqrt{\frac{\pi}{2}L(L+1)}}\,\mathrm{rot}\,(\mathfrak{r}\times\nabla)\,k\,j_L(kr)\,Y_{LM}\left(\frac{\mathfrak{r}}{r}\right)$$

hängt für $k \to 0$ nicht in der gleichen Weise von k ab wie das magnetische Potential, sondern hat noch zusätzlich den Faktor $1/k$. Wenn wir das Integral über k in (25) über die positiven k-Werte in ein solches über die ganze k-Gerade von $-\infty$ bis $+\infty$ umformen, so tritt in Gl. (25) sowohl ein Pol bei $k = W$ (wie beim magnetischen Potential) als auch ein Pol bei $k = 0$ auf. Dieser Pol bei $k = 0$, dessen Residuum nicht verschwindet, blieb bei den Rechnungen von N. TRALLI und G. H. GOERTZEL unberücksichtigt.

Wir zerlegen nun den Nenner

$$\frac{1}{W^2 - k^2} = \frac{1}{W^2}\left\{\frac{k^2}{W^2 - k^2} + 1\right\}, \tag{26}$$

dann können wir für den ersten Teil von (25):

$$\left.\begin{aligned}&\lim_{\sigma\to 0}\sum_{L,M}\sum_{n=1}^{A} 4\pi e_n e_E \int_0^\infty \frac{dk}{(W+i\sigma)^2 - k^2}\times\\ &\times\left\{\int \psi_f^{K*}\vec{\alpha}_n \frac{k}{W}\vec{A}^{\mathrm{el}*}_{LM}(kr_n)\,\psi_i^K\,d\tau_K \int \psi_f^{E*}\vec{\alpha}_E \frac{k}{W}\vec{A}^{\mathrm{el}}_{LM}(kr_E)\,\psi_i^E\,d\tau_E\right\}\end{aligned}\right\} \tag{27}$$

bei der Integration über k Formel (23) anwenden; er entspricht dem Residuum bei $k = W$. Den zweiten Teil, der gleich dem Residuum bei $k = 0$ ist:

$$\sum_{L,M}\sum_{n=1}^{A}\frac{4\pi e_n e_E}{W^2}\int_0^\infty dk \int \psi_f^{K*}\vec{\alpha}_n \vec{A}^{\mathrm{el}*}_{LM}(kr_n)\,\psi_i^K d\tau_K \int \psi_f^{E*}\vec{\alpha}_E \frac{k}{W}\vec{A}^{\mathrm{el}}_{LM}(kr_E)\,\psi_i^E\,d\tau_E \quad (2$$

formen wir, bevor wir über k integrieren, noch um. Wegen

$$(\nabla^2 + k^2)\,j_L(kr)\,Y_{LM}\left(\frac{\mathfrak{r}}{r}\right) = 0 \quad \text{und} \quad -\mathrm{rot}\,(\mathfrak{r}\times\nabla) \equiv \nabla\left(1 + r\frac{d}{dr}\right) - \mathfrak{r}\nabla^2$$

hat das elektrische Potential auch die Form:

$$\vec{A}^{\mathrm{el}}_{LM}(kr) = \frac{1}{\sqrt{\frac{\pi}{2}L(L+1)}}\left\{\nabla\left(\frac{d}{dr}\,r\,j_L(kr)\,Y_{LM}\left(\frac{\mathfrak{r}}{r}\right)\right) + k^2\mathfrak{r}\,j_L(kr)\,Y_{LM}\left(\frac{\mathfrak{r}}{r}\right)\right\}. \tag{29}$$

Das letzte Glied in (29) trägt wegen des Faktors k^2 in (28) nicht bei, so daß von (28) übrigbleibt:

$$\left.\begin{aligned}&\sum_{L,M}\sum_{n=1}^{A}\frac{8e_n e_E}{W^2 L(L+1)}\int_0^\infty dk \int \psi_f^{K*}\vec{\alpha}_n \nabla_n\left(\frac{d}{dr_n}\,r_n j_L(kr_n)\,Y^*_{LM}\right)\psi_i^K\,d\tau_K\,\times\\ &\times\int \psi_f^{E*}\vec{\alpha}_E\,\nabla\left(\frac{d}{dr_E}\,r_E j_L(kr_E)\,Y_{LM}\right)\psi_i^E\,d\tau_E.\end{aligned}\right\} \tag{30}$$

Der Ausdruck (30) läßt sich noch weiter umformen. Es gilt für jede Funktion $S(\mathfrak{r})$ folgende Gleichung:

$$\alpha \nabla S(\mathfrak{r}) = i\,(S(\mathfrak{r})\,H_0 - H_0\,S(\mathfrak{r}))\,, \tag{31}$$

wenn H_0 der ungestörte HAMILTON-Operator in der DIRAC-Gleichung ist. Da H_0 hermitesch ist und da nach Voraussetzung

$$\left.\begin{aligned} H_0^K\,\psi_f^K &= E_f^K\,\psi_f^K; \qquad & H_0^E\,\psi_f^E &= E_f^E\,\psi_f^E \\ H_0^K\,\psi_i^K &= E_i^K\,\psi_i^K; \qquad & H_0^E\,\psi_i^E &= E_i^E\,\psi_i^E \end{aligned}\right\} \tag{32}$$

ist, erhält man für (30):

$$\left.\begin{aligned} &\sum_{L,M}\sum_{n=1}^{A} \frac{8 e_n e_E}{L(L+1)} \int_0^\infty dk \int \psi_f^{K*} \frac{d}{dr_n}\,(r_n j_L(k r_n))\, Y_{LM}^* \psi_i^K\, d\tau_K \times \\ &\quad \times \int \psi_f^{E*} \frac{d}{dr_E}\,(r_E\, j_L(k r_E))\, Y_{LM}\, \psi_i^E\, d\tau_E \\ &= -\sum_{L,M}\sum_{n=1}^{A} \frac{4\pi e_n e_E}{2L+1} \left\{ \int_0^R \psi_f^{K*} r_n^L Y_{LM}^* \psi_i^K\, d\tau_K \int_R^\infty \psi_f^{E*} \frac{1}{r_E^{L+1}}\, Y_{LM}\, \psi_i^E\, d\tau_E + \right. \\ &\quad + \int_0^R \left[\psi_f^{E*} \frac{1}{r_E^{L+1}} \cdot Y_{LM}\, \psi_i^E \int_0^{r_E} \psi_f^{K*} r_n^L\, Y_{LM}^* \psi_i^K\, d\tau_K \right] d\tau_E + \\ &\quad \left. + \int_0^R \left[\psi_f^{E*} r_E^L\, Y_{LM}\, \psi_i^E \int_{r_E}^R \psi_f^{K*} \frac{1}{r_n^{L+1}}\, Y_{LM}^* \psi_i^K\, d\tau_K \right] d\tau_E \right\} \end{aligned}\right\} \tag{33}$$

auf Grund der Formel[20]:

$$\int_0^\infty j_L(k r_n)\, j_L(k r_E)\, dk = \frac{\pi}{2}\,\frac{1}{2L+1}\,\frac{r_n^L}{r_E^{L+1}} \quad \text{für } r_E \geq r_n. \tag{34}$$

Bis auf die Glieder für $L = 0$, die in den divergenzenfreien Multipolen nicht vorhanden sind, ist aber (33) gerade das negative COULOMB-Matrixelement, denn $\frac{1}{|\mathfrak{r}_n - \mathfrak{r}_E|}$ hat folgende Entwicklung nach Kugelfunktionen[21]:

$$\frac{1}{|\mathfrak{r}_n - \mathfrak{r}_E|} = \sum_{L,M} \frac{4\pi}{2L+1}\,\frac{r_n^L}{r_E^{L+1}}\, Y_{LM}^*\left(\frac{\mathfrak{r}_n}{r_n}\right) Y_{LM}\left(\frac{\mathfrak{r}_E}{r_E}\right) \quad \text{für } r_E \geq r_n. \tag{35}$$

In Gl. (25) kompensiert sich also das COULOMB-Wechselwirkungsglied mit (33), so daß von (25) nur noch (27) übrigbleibt.

Würden wir in (27) rein formal, wie es N. TRALLI und G. H. GOERTZEL taten, mit Hilfe von Formel (23) über k integrieren, so stände im Elektronenmatrixelement der Multipol

$$\vec{B}_{LM}^{\mathrm{el}}(W r) = \frac{1}{\sqrt{\frac{\pi}{2} L(L+1)}} \left\{ V\left(\frac{d}{dr}\, r\, h_L(W r)\, Y_{LM}\right) + W^2 \mathfrak{r}\, h_L(W r)\, Y_{LM} \right\}. \tag{36}$$

[20] WATSON, G. N.: l. c. S. 405.

[21] BLATT, I. M., u. V. F. WEISSKOPF: Theoretical Nuclear Physics, S. 610. 1952.

Dieser Multipol verhält sich für $r \to 0$ wie $1/r^{L+2}$ und führt daher bei der Bildung des Konversionskoeffizienten beim Grenzübergang $R \to 0$ zu einem divergenten Integral. Mit Hilfe von (31) und (32) läßt sich aber das Elektronenmatrixelement in (27) so umformen, daß der Gradientoperator in (29) verschwindet. Wir erhalten dann für (27):

$$\left.\begin{aligned} U_{fi}^{(1)}(\text{elektr}) = \lim_{\sigma \to 0} \sum_{L,M} \sum_{n=1}^{A} 4\pi\, e_E\, e_n \int_0^\infty \frac{dk\, k^2}{(W+i\sigma)^2 - k^2} \times \\ \times \int \psi_f^{K*} \frac{1}{W} \vec{\alpha}_n \vec{A}_{LM}^{\text{el}*}(k r_n)\, \psi_i^K\, d\tau_K \int \psi_f^{E*} \left\{ \vec{\alpha}_E W^2 \mathfrak{r}_E - i W \frac{d}{d r_E} r_E \right\} \times \\ \times \frac{j_L(k r_E)\, Y_{LM}}{\sqrt{\frac{\pi}{2} L(L+1)}} \psi_i^E\, d\tau_E \end{aligned}\right\} \quad (37)$$

und mit Hilfe von Formel (23) ergibt sich:

$$\left.\begin{aligned} U_{fi}^{(1)}(\text{elektr}) = -\frac{2\pi^2 i}{W} \sum_{L,M} \sum_{n=1}^{A} e_n\, e_E \left\{ \int_0^R \psi_f^{K*} \vec{\alpha}_n A_{LM}^{\text{el}*}(W r_n)\, \psi_i^K\, d\tau_K \times \right. \\ \times \int_R^\infty \psi_f^{E*} \left\{ \vec{\alpha}_E W \mathfrak{r}_E - i \frac{d}{d r_E} r_E \right\} \frac{\psi_{LM}(W r_E)}{\sqrt{L(L+1)}} \psi_i^E\, d\tau_E + \\ + \int_0^R \left[\psi_f^{E*} \left\{ \vec{\alpha}_E W \mathfrak{r}_E - i \frac{d}{d r_E} r_E \right\} \frac{\psi_{LM}(W r_E)}{\sqrt{L(L+1)}} \psi_i^E \int_0^{r_E} \psi_f^{K*} \vec{\alpha}_n \vec{A}_{LM}^{\text{el}*}(W r_n) \psi_i^K d\tau_K \right] d\tau_E + \\ + \int_0^R \left[\psi_f^{E*} \left\{ \vec{\alpha}_E W \mathfrak{r}_E - i \frac{d}{d r_E} r_E \right\} \frac{\Phi_{LM}(W r_E)}{\sqrt{L(L+1)}} \psi_i^E \int_{r_E}^R \psi_f^{K*} \vec{\alpha}_n \vec{B}_{LM}^{\text{el}*}(W r_n) \psi_i^K d\tau_K \right] d\tau_E \Bigg\} + \\ + \sum_{n=1}^{A} e_n\, e_E \left\{ \int_0^R \left[\psi_f^{E*} \frac{1}{r_E} \psi_i^E \int_0^{r_E} \psi_f^{K*} \psi_i^K\, d\tau_K \right] d\tau_E + \right. \\ \left. + \int_0^R \left[\psi_f^{E*} \psi_i^{E*} \int_{r_E}^R \psi_f^{K*} \frac{1}{r_n} \psi_i^K\, d\tau_K \right] d\tau_E \right\}. \end{aligned}\right\}$$

Dabei sind die Potentiale folgende Ausdrücke

$$\left.\begin{aligned} \psi_{LM}(W r) &= W \sqrt{\frac{2}{\pi}}\, h_L(W r)\, Y_{LM}; \\ B_{LM}^{\text{el}}(W r) &= \frac{-1}{W \sqrt{L(L+1)}} \operatorname{rot}(\mathfrak{r} \times \nabla)\, \psi_{LM}. \end{aligned}\right\} \quad (38a)$$

Die Berechnung der Matrixelemente $U_{fi}^{(2)}(\text{magn})$, $U_{fi}^{(2)}(\text{elektr})$, $U_{fi}^{(3)}(\text{magn})$ und $U_{fi}^{(3)}(\text{elektr})$ ist ähnlich. Bei $U_{fi}^{(2)}(\text{elektr})$ und $U_{fi}^{(3)}(\text{elektr})$ formt man

das Elektronenmatrixelement vor der Integration über k in der gleichen Weise wie in (37) um. In $U_{fi}^{(3)}$(elektr) tritt in dem zweiten Glied wieder je ein Residuum bei $k = W$ und bei $k = 0$ auf. Der Term der von dem Residuum bei $k = 0$ herrührt, kompensiert gerade bis auf Glieder für $L = 0$ das Matrixelement

$$\sum_{n=1}^{A} \int \psi_f^{K*} \psi_f^{E*} \left(-i \mu_n \frac{e}{2 M_n} \beta_n \vec{\alpha}_n\right) \nabla_n \frac{e_E}{|\mathfrak{r}_E - \mathfrak{r}_n|} \psi_i^E \psi_i^K \, d\tau_E \, d\tau_K, \tag{39}$$

das noch in (21) auftritt. Insgesamt ergibt sich für diese Matrixelemente:

$$\left.\begin{aligned}
&U_{fi}^{(2)}(\text{magn}) + U_{fi}^{(3)}(\text{magn}) = + \frac{2\pi^2 i}{W} \sum_{L,M} \sum_{n=1}^{A} e_E \mu_n \frac{e}{2 M_n} \times \\
&\times \left\{ \int_0^R \psi_f^{K*} \left(\beta_n \vec{\sigma}_n \operatorname{rot} \vec{A}_{LM}^{\mathrm{m}*}(W r_n) + i \beta_n \vec{\alpha}_n i W \vec{A}_{LM}^{\mathrm{m}*}(W r_n)\right) \psi_i^K \, d\tau_K \times \right. \\
&\times \int_R^\infty \psi_f^{E*} \vec{\alpha}_E \vec{B}_{LM}^{\mathrm{m}}(W r_E) \psi_i^E \, d\tau_E + \\
&\left. + \int_0^R \psi_f^{E*} \ldots \int_0^{r_E} \psi_f^{K*} \ldots d\tau_K \, d\tau_E + \int_0^R \psi_f^{E*} \ldots \int_{r_E}^R \psi_f^{K*} \ldots d\tau_K \, d\tau_E \right\},
\end{aligned}\right\} \tag{40}$$

$$\left.\begin{aligned}
&U_{fi}^{(2)}(\text{elektr}) + U_{fi}^{(3)}(\text{elektr}) = \frac{2\pi^2 i}{W} \sum_{L,M} \sum_{n=1}^{A} e_E \mu_n \frac{e}{2 M_n} \times \\
&\times \left\{ \int_0^R \psi_f^{K*} \left(\beta_n \vec{\sigma}_n \operatorname{rot} \vec{A}_{LM}^{\mathrm{el}*}(W r_n) + i \beta_n \vec{\alpha}_n i W \vec{A}_{LM}^{\mathrm{el}*}(W r_n)\right) \psi_i^K \, d\tau_K \times \right. \\
&\times \int_R^\infty \psi_f^{E*} \left\{ \vec{\alpha}_E \mathfrak{r}_E W - i \frac{d}{d r_E} r_E \right\} \frac{\psi_{LM}(W r_E)}{\sqrt{L(L+1)}} \psi_i^E \, d\tau_E + \\
&\left. + \int_0^R \psi_f^{E*} \ldots \int_0^{r_E} \psi_f^{K*} \ldots d\tau_K \, d\tau_E + \int_0^R \psi_f^{E*} \ldots \int_{r_E}^R \psi_f^{K*} \ldots d\tau_K \, d\tau_E \right\} + \\
&+ \sum_{n=1}^{A} e_E \left(-\mu_n \frac{e}{2 M_n}\right) \int_0^R \left[\psi_f^{E*} \psi_i^E \int_{r_E}^R \psi_f^{K*} \beta_n \vec{\alpha}_n \nabla_n \frac{1}{r_n} \psi_i^K \, d\tau_K \right] d\tau_E.
\end{aligned}\right\} \tag{41}$$

§ 3. Die Konversionskoeffizienten für einen punktförmigen Kern

Die Konversionskoeffizienten für bestimmte Multipolübergänge der Multipolordnung L erhält man, indem man in allen Matrixelementen nur das Glied dieser Multipolordnung stehen läßt und

$$\alpha(L, \tau) = \frac{N_e}{N_q} \tag{42}$$

bildet. Durch die Summation über die Endzustände des Kerns und des Elektrons und die Mittelung über die magnetischen Quantenzahlen der Anfangszustände werden diese Quotienten unabhängig von M. Bisher hat man nur Konversionskoeffizienten für einen punktförmigen Kern betrachtet. Bildet man nämlich in (42), nachdem man die Ausdrücke für N_e und N_q eingesetzt hat, den Grenzwert von $\alpha(L, \tau)$ für $R \to 0$ dann verschwinden diejenigen Glieder von $\frac{|U_{fi}(W)|^2}{N_q}$, in denen über $\mathfrak{r}_E$ von O bis R integriert wird, und es bleibt ein vom Kern unabhängiges Matrixelement übrig:

$$\alpha(L, \text{magn}) = \frac{2\pi^3}{W} \frac{e^2}{\hbar c} \mathfrak{S} \left| \int_0^\infty \psi_f^{E*} \vec{\alpha}_E \vec{B}^{\text{m}}_{LM}(W r_E) \psi_i^E d\tau_E \right|^2, \tag{43}$$

$$\alpha(L, \text{elektr}) = \frac{2\pi^3}{W} \frac{e^2}{\hbar c} \mathfrak{S} \left| \int_0^\infty \psi_f^{E*} \left\{ \vec{\alpha}_E \mathfrak{r}_E W - i \frac{d}{d r_E} r_E \right\} \frac{\psi_{LM}(W r_E)}{\sqrt{L(L+1)}} \psi_i^E d\tau_E \right|^2. \tag{44}$$

In (43) und (44) bezeichnet $\mathfrak{S}$ die Summation und Mittelung über die End- und Anfangszustände. Für die Potentiale hat man nur die Definitionen (24a), (38a) einzusetzen. Dann kann man (44) noch so umformen, daß man die von M.E. ROSE benutzte Form der Konversionskoeffizienten erhält. Es ist:

$$-iW \frac{d}{dr} r h_L(Wr) = iWL h_L(Wr) - iW^2 r h_{L-1}(Wr). \tag{45}$$

Durch Anwendung der Beziehungen (31) und (32) läßt sich ein Teil des Matrixelementes von (44) in folgende Gestalt bringen:

$$\left.\begin{aligned} -iW \int \psi_f^{E*} W r_E h_{L-1}(W r_E) Y_{LM} \psi_i^E d\tau_E \\ = \int \psi_f^{E*} \vec{\alpha}_E \nabla \left(W r_E h_{L-1}(W r_E) Y_{LM}\right) \psi_i^E d\tau_E. \end{aligned}\right\} \tag{46}$$

Wegen

$$\nabla(W r h_{L-1} Y_{LM}) = W h_{L-1}(Wr) \left(r \nabla + L \frac{\mathfrak{r}}{r}\right) Y_{LM} - W^2 \mathfrak{r} h_L(Wr) Y_{LM}$$

erhält man dann für (44):

$$\left.\begin{aligned} \alpha(L, \text{el}) = 2\pi^3 W \frac{e^2}{\hbar c} \mathfrak{S} \Bigg| \int_0^\infty \psi_f^{E*} \Bigg\{ \vec{\alpha}_E \frac{h_{L-1}(W r_E)}{\sqrt{\frac{\pi}{2} L(L+1)}} \left(r_E \nabla_E + L \frac{\mathfrak{r}_E}{r_E}\right) Y_{LM} + \\ + \frac{i h_L(W r_E) L}{\sqrt{\frac{\pi}{2} L(L+1)}} Y_{LM} \Bigg\} \psi_i^E d\tau_E \Bigg|^2, \end{aligned}\right\} \tag{47}$$

Die Gln. (43) und (47) sind die Formeln für die Konversionskoeffizienten, die M.E. ROSE u. a.[22] den numerischen Berechnungen der K-Konver-

[22] ROSE, M.E.: Siehe Fußnote 11 auf S. 188.

sionskoeffizienten zugrunde legte. Diese Formeln sind vollkommen unabhängig von den Zustandsfunktionen des Kerns. Man kommt nach M. E. Rose zu dem gleichen Ergebnis, wenn man den Kern als punktförmige Quelle eines elektromagnetischen Feldes auffaßt, das durch die auslaufenden Multipole

$$\left.\begin{aligned}
\hat{\vec{B}}^{\mathrm{m}}_{LM} &= \frac{1}{\sqrt{\frac{\pi}{2}L(L+1)}}\, h_L(Wr)\,\vec{\mathfrak{L}}\,Y_{LM}\,;\\
\hat{\vec{B}}^{\mathrm{el}}_{LM} &= \frac{1}{\sqrt{\frac{\pi}{2}L(L+1)}}\, h_{L-1}(Wr)\left(r\nabla + L\frac{\mathfrak{r}}{r}\right)Y_{LM}\,;\\
\hat{\psi}_{LM} &= i\sqrt{\frac{2L}{\pi(L+1)}}\, h_L(Wr)\,Y_{LM}
\end{aligned}\right\} \tag{48}$$

von bestimmter Energie, Parität und Drehimpuls beschrieben wird und das dann von der Elektronenhülle absorbiert wird. Die Multipole in der Form (48) sind Multipole in der sog. konventionellen Eichung[23, 24]. Die quantenmechanische Rechnung zeigt also, daß bei Annahme eines punktförmigen Kernes die auslaufenden Multipole automatisch in dieser Eichung auftreten.

§ 4. Unabhängigkeit vom Kernmodell

Um die Rechnungen übersichtlicher darstellen zu können, haben wir angenommen, daß die Nukleonen der Dirac-Gleichung genügen. Bei der Durchführung der Rechnung haben wir aber nur die folgenden Eigenschaften dieses Kernmodells benutzt:

1. Linearität der Wechselwirkung zwischen den Nukleonen und dem Strahlungsfeld.

2. Eichinvarianz des Hamilton-Operators des Kerns gegenüber der Eichtransformation $\mathfrak{A}' = \mathfrak{A} + \nabla S$, wo $S(\mathfrak{r})$ eine beliebige Ortsfunktion bezeichnet.

Denn aus der Eichvarianz (2) eines Hamilton-Operators $H(\mathfrak{A}) = H_0 + H_1(\mathfrak{A})$, wo H_0 von dem Vektorpotential $\mathfrak{A}(\mathfrak{r})$ unabhängig sein soll, und $H_1(\mathfrak{A})$ ein homogenes lineares Funktional [(Eigenschaft (1)] darstellen soll, folgt nach R. Sachs und G. Austern[25] für eine beliebige Ortsfunktion $S(\mathfrak{r})$ die Gleichung:

$$H_1(\nabla S(\mathfrak{r})) = i\sum_{n=1}^{A} e_n\left(S(\mathfrak{r}_n)\,H_0 - H_0\,S(\mathfrak{r}_n)\right). \tag{49}$$

---

[23] Tralli, N.: Siehe Fußnote 7 auf S. 188.
[24] Rose, M. E.: Siehe Fußnote 8 auf S. 188.
[25] Sachs, R., u. G. Austern: Phys. Rev. **81**, 705 (1951).

Das ist aber gerade die Verallgemeinerung von (31) für den allgemeinen HAMILTON-Operator $H(\mathfrak{A})$. Außer der Linearität dieses Wechselwirkungsoperators ist nur Gl. (49) erforderlich, um alle Gleichungen für die Matrixelemente U_{ji} abzuleiten, wenn an Stelle der speziellen Wechselwirkung, die aus der DIRAC-Gleichung folgt, $H_1(\mathfrak{A})$ als Wechselwirkung benutzt wird.

§ 5. Die Konversionskoeffizienten für einen endlich ausgedehnten Kern

Macht man den Grenzübergang zu einem punktförmigen Kern nicht, so erhält man für die Konversionskoeffizienten folgende Ausdrücke:

$$\left.\begin{aligned}
\alpha(L,\mathrm{magn}) &= 2\pi^3 W \frac{e^2}{\hbar c}\,\mathfrak{S}\left|\int_0^\infty \psi_f^{E*}\vec{\alpha}_E \hat{\vec{B}}_{LM}^{\mathrm{m}}(W r_E)\psi_f^E\, d\tau_E + \delta(L,\mathrm{magn})\right|^2 \\
\alpha(L,\mathrm{elektr}) &= 2\pi^3 W \frac{e^2}{\hbar c}\,\mathfrak{S}\times \\
&\times\left|\int_0^\infty \psi_f^{E*}\left\{\vec{\alpha}_E \hat{\vec{B}}_{LM}^{\mathrm{el}}(W r_E) + \hat{\vec{\psi}}_{LM}(W r_E)\right\}\psi_i^E\, d\tau_E + \delta(L,\mathrm{elektr})\right|^2
\end{aligned}\right\} \quad (50)$$

mit den Zusatztermen:

$$\left.\begin{aligned}
&\delta(L,\mathrm{magn}) = \\
&\frac{\sum_{n=1}^{A}\left\{\int_0^R\left[\psi_f^{K*}\vec{\alpha}_n \vec{B}_{LM}^{\mathrm{m}*}(W r_n)\,\psi_i^K \int_0^{r_n}\psi_f^{E*}\vec{\alpha}_E \hat{\vec{A}}_{LM}^{\mathrm{m}}(W r_E)\,\psi_i^E\, d\tau_E\right] d\tau_K\right\}}{\sum_{n=1}^{A}\int_0^R \psi_f^{K*}\vec{\alpha}_n \vec{A}_{LM}^{\mathrm{m}*}(W r_n)\,\psi_i^K\, d\tau_K} - \\
&\quad - \frac{\sum_{n=1}^{A}\left\{\int_0^R\left[\psi_f^{K*}\vec{\alpha}_n \vec{A}_{LM}^{\mathrm{m}*}(W r_n)\,\psi_i^K \int_0^{r_n}\psi_f^{E*}\vec{\alpha}_E \hat{\vec{B}}_{LM}^{\mathrm{m}}\psi_i^E\, d\tau_E\right] d\tau_K\right\}}{\sum_{n=1}^{A}\int_0^R \psi_f^{K*}\vec{\alpha}_n \vec{A}_{LM}^{\mathrm{m}*}(W r_n)\,\psi_i^K\, d\tau_K} \\
&\delta(L,\mathrm{elektr}) = \\
&\frac{\sum_{n=1}^{A}\left\{\int_0^R\left[\psi_f^{K*}\vec{\alpha}_n \vec{B}_{LM}^{\mathrm{el}*}(W r_n)\,\psi_i^K \int_0^{r_n}\psi_f^{E*}\left\{\vec{\alpha}_E \hat{\vec{A}}_{LM}^{\mathrm{el}}(W r_E) + \hat{\Phi}_{LM}\right\}\psi_i^E\, d\tau_E\right] d\tau_K\right\}}{\sum_{n=1}^{A}\int_0^R \psi_f^{K*}\vec{\alpha}_n \vec{A}_{LM}^{\mathrm{el}*}(W r_n)\,\psi_i^K\, d\tau_K} - \\
&\quad - \frac{\sum_{n=1}^{A}\left\{\int_0^R\left[\psi_f^{K*}\vec{\alpha}_n \vec{A}_{LM}^{\mathrm{el}*}(W r_n)\,\psi_i^K \int_0^{r_n}\psi_f^{E*}\left\{\vec{\alpha}_E \hat{\vec{B}}_{LM}^{\mathrm{el}} + \hat{\psi}_{LM}\right\}\psi_i^E\, d\tau_E\right] d\tau_K\right\}}{\sum_{n=1}^{A}\int_0^R \psi_f^{K*}\vec{\alpha}_n \vec{A}_{LM}^{\mathrm{el}*}(W r_n)\,\psi_i^K\, d\tau_K}.
\end{aligned}\right\} \quad (51)$$

Zur Vereinfachung ist in den Ausdrücken für $\delta(L, \tau)$ nur der Wechselwirkungsoperator $\vec{\alpha}_n \vec{A}^{\tau *}_{LM}$ hingeschrieben worden. Zu diesem ist jeweils noch

$$-\mu_n \frac{e}{2M_n} \left(\beta_n \vec{\sigma}_n \operatorname{rot} \vec{A}^{\tau *}_{LM} - i\beta_n \vec{\alpha}_n i W \vec{A}^{\tau *}_{LM}\right) \tag{52}$$

addiert zu denken. Dasselbe gilt bei $\vec{\alpha}_n \vec{B}^{\tau *}_{LM}$.

Das Matrixelement $\delta(L, \tau)$ gibt also die Korrektur an, die an dem Matrixelement

$$M(L, \tau) = \int_0^\infty \psi_f^{E*} \vec{\alpha}_E \hat{B}^{\tau}_{LM} \psi_i^E \, d\tau_E \tag{53}$$

anzubringen ist, wenn man die endliche Ausdehnung der Atomkerne berücksichtigen will. Es ist offenbar $\lim_{R \to 0} \delta(L, \tau) = 0$. Der Grenzübergang zu einem punktförmigen Kern ist natürlich nur dann sinnvoll, wenn man weiß, daß $\delta(L, \tau)$ gegen $M(L, \tau)$ vernachlässigbar klein ist. Daß dies nicht immer der Fall ist, soll folgende Abschätzung für $\delta(L, \tau)$ für den speziellen Fall $Z = 83$, $A = 210$, $L = 1$ und für die Anregungsenergie $W = 2\,\mathrm{m}c^2$ für K-Konversion zeigen.

Da für $W = 2\,mc^2$ noch $\frac{WR}{\hbar c} \approx 4 \cdot 10^{-2} \ll 1$ ist, können wir die Elektronenwellenfunktionen ψ_f^E und ψ_i^E und die Multipole $\vec{A}^{\mathrm{m}}_{LM}$ und $\vec{B}^{\mathrm{m}}_{LM}$ durch das erste Glied ihrer Potenzreihenentwicklung ersetzen. Dann ergibt sich bei Verwendung der von M. E. Rose entwickelten Formeln für die K-Konversionskoeffizienten[26, 27] für $\delta(L, \mathrm{magn})$:

$$\left.\begin{aligned} \delta(L, \mathrm{magn}) \approx{} & \frac{-(2L+1)}{\gamma + \gamma' + L + 1} \times \\ & \times \frac{\sum_{n=1}^{A} \int_0^R \psi_f^{K*} \vec{\alpha}_n \vec{A}^{\mathrm{m}*}_{LM}(W r_n) \psi_i^K \, d\tau_K \int_0^{r_n} \psi_f^{E*} \vec{\alpha}_E \hat{\vec{B}}^{\mathrm{m}}_{LM}(W r_E) \psi_f^E \, d\tau_E \, d\tau_K}{\sum_{n=1}^{A} \int_0^R \psi_f^{K*} \alpha_n \vec{A}^{\mathrm{m}}_{LM}(W r_n) \psi_i^K \, d\tau_K}, \end{aligned}\right\} \tag{54}$$

wo $\gamma = \sqrt{1 - \alpha^2 Z^2}$ und $\gamma' = \sqrt{(j + \frac{1}{2})^2 - \alpha^2 Z^2}$ ist, wenn j die Drehimpulsquantenzahl im Endzustand ist. Wir nehmen nun wie B. Stech[28] an, daß ψ_f^{K*}, ψ_i^K bezüglich der Abhängigkeit von r_n konstant sind, dann folgt für $\delta(L, \mathrm{magn})$:

$$\delta(L, \mathrm{magn}) \approx \frac{-(2L+1)}{\gamma + \gamma' + L + 1} \int_0^R \psi_f^{E*} \vec{\alpha}_E \hat{\vec{B}}^{\mathrm{m}}_{LM}(W r_E) \psi_i^E \, d\tau_E. \tag{55}$$

Die numerische Rechnung ergibt für $\mathfrak{S} \, |\delta(L, \mathrm{magn})|^2$ einen Wert von $1{,}6 \cdot 10^{-3}$, während in den Tabellen von M. E. Rose u. a.[29] für den

[26] Rose, M. E.: Siehe Fußnote 8 auf S. 188.
[27] Rose, M. E.: Siehe Fußnote 11 auf S. 188.
[28] Stech, B.: Siehe Fußnote 12 auf S. 190.
[29] Rose, M. E.: Siehe Fußnote 11 auf S. 188.

K-Konversionskoeffizienten für magnetische Dipolübergänge für $Z = 83$ und $W = 1{,}8\ mc^2$ der Wert $\beta_1 = 2{,}88 \cdot 10^{-2}$ angegeben ist. Da $\delta(L, \text{magn})$ relativ zu dem Matrixelement $M(L, \text{magn})$ negativ ist, ergibt sich hieraus, daß der K-Konversionskoeffizient für den punktförmigen Kern ungefähr um 40% erniedrigt werden müßte. L. A. SLIV[30] hat auf einem anderen Wege die Korrektionen der M-1-Konversionskoeffizienten berechnet und findet, daß die K-Konversionskoeffizienten von M. E. ROSE für $Z = 83$ um den Faktor $\frac{2}{3}$ erniedrigt werden müssen. Unser Ergebnis für die Korrektion $\delta(L, \text{magn})$ würde noch etwas verbessert werden, wenn wir $\delta(L, \text{magn})$ nicht in Anlehnung an ROSE mit Elektronenfunktionen ψ_f^E, ψ_i^E für ein reines COULOMB-Potential, sondern für das Potential eines ausgedehnten Kerns berechnet hätten. Wie A. H. WAPSTRA und G. J. NIJGH[31] experimentell festgestellt haben, ergibt sich schon bei dem magnetischen Dipolübergang von 279 keV des Tl^{203}, daß der K-Konversionskoeffizient von ROSE um 40% zu groß ist. Die Auswertung von (55) zeigt, daß der absolute Betrag von $\delta(L, \text{magn})$ um so größer ist, je größer W und Z ist und je kleiner die Multipolordnung L ist. Daher ist $L = 1$, $Z = 83$ und $W = 2\ mc^2$ ein extremer Fall. Für größere L oder kleinere W wird $\delta(L, \text{magn})$ kleiner, während die Konversionskoeffizienten für einen punktförmigen Kern mit L anwachsen und mit W abnehmen, so daß für diese Fälle $\delta(L, \text{magn})$ mit Recht vernachlässigt werden darf.

Herrn Professor Dr. J. H. D. JENSEN und Herrn Dr. B. STECH danke ich sehr herzlich für wertvolle Diskussionen. Der Studienstiftung des Deutschen Volkes bin ich für finanzielle Unterstützung zu Dank verpflichtet.

---

[30] SLIV, L. A.: Zh. eksper. teor. Fiz. **21**, 770 (1951). — J. de Phys. **16**, 523 (1955)

[31] WAPSTRA, A. H., u. G. J. NIJGH: Nuclear Physics **1**, 245 (1956).

Zeitschrift für Physik, Bd. 146, S. 205—216 (1956)

National Physical Laboratory of India, New Delhi, India

Cathodo-luminescence spectra of alkali halides

By

B.D. Saksena and L.M. Pant

With 6 figures in the text

(Eingegangen am 25. April 1956)

Cathodo-luminescence spectra of fourteen alkali halides and of some mixed crystals of NaCl and KCl have been studied. The spectra show broad structureless bands. In some ten halides it is possible to find a strong band whose peak position shifts towards longer wavelengths as the inter-atomic distance increases. For pottasium halides the relationship $\lambda_{max} = 1380\,d$, where "d" is the inter-atomic distance, holds approximately but is not generally true.

A mechanism of cathodo-luminescence in alkali halides has been postulated, and an interpretation of the above band and of some NaCl bands has been made on that basis.

1. Introduction

We have studied the cathodo-luminescence spectra of fourteen alkali halides and of some mixed crystals of sodium and pottasium chloride in an endeavour to find some simple relationship between the spectra.

The observed spectra may be due to trace impurities since no special care was taken to purify the halides, and, in some cases, the luminescence bands show a complex structure. But in ten halides it is possible to find a strong band which shifts towards longer wavelengths as the inter-atomic distance between the positive and negative ions in various halides increases. In particular, for pottasium halides, the spectra show only one band (for KF, KCl, and KBr) and the peak of emission band can be expressed approximately by the relation $\lambda_{max} = 1380\,d$ where "d" is the inter-atomic distance. The relation holds in some other halides but is not general.

On theoretical grounds some such relationship in the cathodo-luminescence spectra of alkali halides may be expected. The cathode-ray excitation is known to produce impurity centers of the type called F and V centers in these halides. During excitation, the electrons are raised from the valence band of the crystal to the conduction band creating holes in the valence band, and luminescence occurs when an electron combines with a hole. If impurities of F center type are present in the crystal, an electron from the impurity level can combine with a hole in the valence band, and an electron from the conduction band can combine with the hole so created in the impurity level. Since the width

of the zone between the valence and conduction bands varies with the inter-atomic distance, and, since, according to the relationship discovered by MOLLOWO [7] the width between the ground state of the impurity center and the conduction band also varies with the inter-atomic distance, the peak of the emission band would show a variation with the inter-atomic distance. With V centers, the emission process may be more complicated, but, since the position of V center absorption bands vary in different halides, a variation in the peak of emission bands with interatomic distance may be expected.

We have tried to interpret tentatively the cathodo-luminescence spectra of NaCl on this basis. This analysis suggests that the cathodo-luminescence band discussed in the preceding paragraph may be either due to a transition of the hole from the valence band of the crystal to the ground state of V_3 center or due to a transition of the electron from the ground state of F center to the ground state of V_3 center.

2. Experimental

The experimental arrangement used has been described earlier [*10*]. A baby quartz spectrograph having a dispersion of 285 Å per mm. near 5750 Å and a glass spectrograph having a dispersion of 68 Å per mm. in the same region were used for photographing the spectra. Kodak super panchro-press plates were used for the purpose. The plates show maximum sensitivity in the region 5800—5900 Å and a minimum sensitivity in the region of 4900—5000 Å (see also fig. 2). The spectra were microphotometered on a Hilger H-451 non-recording instrument. The density-wavelength curves of the spectra are shown in fig. 1.

We have also made comparative intensity measurements for the region 6500—4000 Å by the photographic method. The method adopted was as follows. A number of intensity marks were obtained on a photographic plate by keeping a constant slitwidth of the spectrograph and varying the time of exposure. The source of continuous radiation was a tungsten filament lamp run at a constant current and voltage with the help of exide cells. To cover the wide range of densities two such plates were used. The plates were run on a microphotometer and density- log. intensity curves (the intensity being proportional to the time of exposure) were plotted for about twenty wavelengths. From these curves it was possible to extrapolate curves for other intermediate wavelengths. The tungsten filament lamp was placed before a constant deviation spectrograph and the radiations of different wavelengths were made to fall on a multiplier photo-tube, whose sensitivity had previously been determined, and the deflections of the galvanometer were noted. The relative intensity of the radiation emitted by the tungsten lamp in various wavelengths is given by the relation $E_\lambda = D \cdot (\partial \vartheta / \partial \lambda) \cdot (1/S)$, where "$D$"

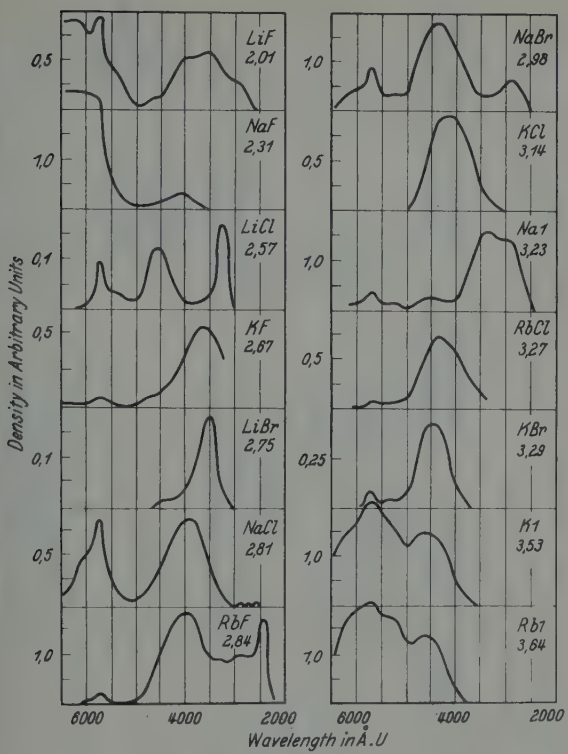


Fig. 1. Density-Wavelengths Curves for the Cathodo-luminescence spectra of alkalihalides

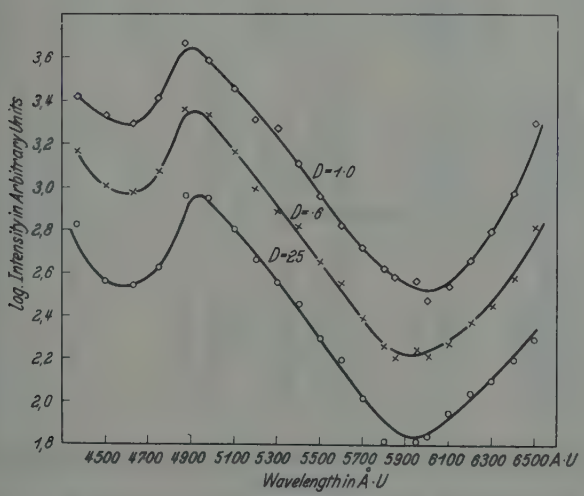


Fig. 2. Spectral sensitivity curves for panchropress plates between 6500 and 4000 Å

Table 1

Substance	Colour of fluorescence	Band Extensions (Peak wave lengths are given in parenthesis)		
		This work	BOSE and SHARMA	NORTHROP
LiF	Strong, first yellowish pink then orange	6500—5000 (5750), (5250) v.s. v.s. 4950—2700 (4700), (4000—3800) f. m. (3700—3500), (3150—2850) ? m. v.f.		
LiCl	Strong, green	6000—5100 (5500) f. 5000—4000 (4550) m. 3700—3000 (3250) s.	6600—6100 (6460) 6100—5100 (5860), (5400), (5170) 5100—4060 (4570) 3680—2650 (3000)	5020—3720 (4500) 3720—2660 (3420)
LiBr	First red then blue	4200—3100 (3500) s.		
NaF	Strong, brick red	6500—5000 (5775) s. 5000—3700 (4250) f. 3110— v.f.		
NaCl	Weak, yellowish white colour which then turns orange	6500—5000 (6250) m., (5750) s. 5000—3000 (3900) s. 2950—2800 (2900) v.f. 2800—2650 (2700) v.f. 2650—2550 (2600) v.f.	6600—4900 (6530), (5810), (5520) 4900—3250 (3980), (3550)	5070—2940 (3870) 2940—2790 (2880) 2790—2640 (2710) 2640—2500 (2580) 2500—2390 (2450) 2390—2320 (2350)
NaBr	Strong, skyblue	6500—5400 (5750) s. 5400—3400 (4400) v.s. 3400—2600 (2850) s.	6600—5100 (6510) 3350—2500 Continuous 4600—3500 (4130), (3990), (3740), (3570)	
NaI	Strong, light green	6000—5500 (5700) f. 5500—5000 (5250) f. 5000—4200 (4400) m. 4200—2500 (3500—3300) v.s., (3000) v.s.	6600—5100 4000—3500 (3745) 3350—2600 (3300)	

KF	First blue and later pinkish red.	5900—3200 (3650) m.s.				4990—2510 (3900)	
KCl	Violet	5000—3100 (4250) s.			6600—5100 (6540), (5890), (5930), (5160) 5100—	5130—3290 (4020) 3130—2940 (3030) 2780—2630 (2690) 2490—2360 (2420)	3290—3130 (3230) 2940—2780 (2850) 2630—2490 (2550) 2360—2260 (2300)
KBr	Sky blue	5900—3800 (4500)			6600—6250 (6520) 6200—3360 (5740), (5400) 6200—3360 (5140), (4980), (4280), (3660)	5280—2380 (4540—4150)	
KI	Strong, light green	6500—5000 (5500) very flat and strong		5000—3500 (4800) s.	6600—4600 (6520), (5920), (5380), (5240), (4730) 4700—3300 (4130), (3870)	5230—3520 (4500)	3520—2660 (3420)
RbF	Violet	5900—5500 (5750) v.f. 3000—2700 (2800) ? f.	5000—3500 (3950) v.s. 2700—2200 (2425) v.s.	3450—3150 flat. v.f.			
RbCl	Sky blue	5900—3300 (4400) s.				5280—2970 (4350)	2970—2160 (2860)
RbI	Strong, light green	6500—5000 v.s.	5000—3700 (4800) s.				

v.s. = very strong, s. = strong, m. = medium, m.s. = medium strong, f. = faint, v.f. = very faint.

is the deflection of the galvanometer, $\partial\vartheta/\partial\lambda$ the dispersion of the spectrograph and "S" the sensitivity of the photomultiplier. The relative intensities obtained from density measurements were multiplied by the value of E_λ. The intensity-wavelength curves for fixed densities, of 0·25, 0·6 and 1·0 are shown in fig. 2. They show a maxima of intensity between 4900—5000 Å (which means minimum sensitiveness) and a minima between 5800 and 5900 Å for a given density. The intensity-wavelength curves for various spectra are shown in fig. 3. Due to the change of plate sensitivity characteristics in the region of 5800 and 5000 Å the density-wavelength curves show some additional peaks which are not present in the intensity-wavelength curves.

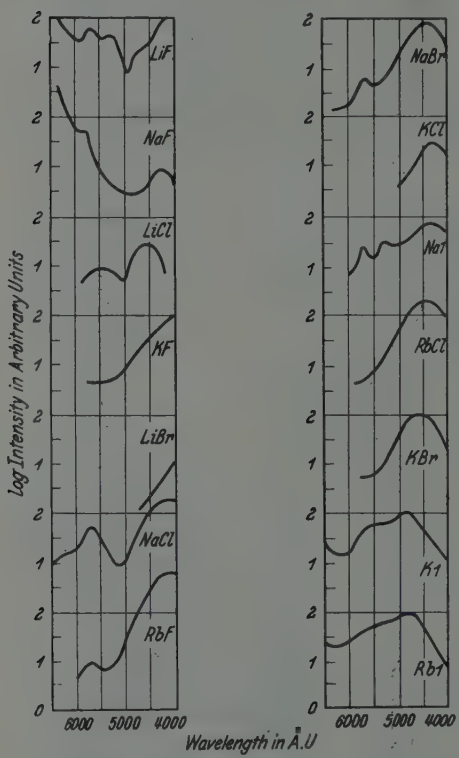


Fig. 3. Intensity-wavelength Curves between 6500 and 4000 Å for the Cathodo-luminescence spectra of alkali halides

The chemicals used were pure chemicals, but were not specially purified to remove trace impurities. LiCl was an analar compound, RbCl and RbI were Merck chemicals, NaCl, NaBr, NaI, KCl, and KBr were obtained from MAY and BAKER, KI and LiBr from CARNEGIE and NaF from JOHNSON. Mixed crystals of NaCl and KCl were grown from solution.

3. Results

The spectra show very broad and diffuse bands whose extensions, peaks, and intensities (visual) are given in Table 1 along with the previous data of NORTHROP [9] and BOSE and SHARMA [1]. The peak wavelengths are probably correct to ± 50 Å. NORTHROP has not recorded bands above 5200 Å but he finds a number of bands in the region 3000 to 2300 Å in NaCl and KCl. BOSE and SHARMA, who worked at liquid air temperatures, find a band with a number of peaks between 6500 and 5100 Å in the seven halides studied by them. We, however, do not record this band in several cases namely KBr, KCl, NaI, LiBr, KF, and

RbCl. Except for these differences, our results agree with those of previous workers.

The spectra of mixed crystals (fig. 4) show the following features:

1. A band at 5800—5700 Å is present in the spectra of mixed crystals of NaCl and KCl.

2. In the region 6500—6000 Å, the spectrum of the mixed crystal 2 NaCl 2 KCl shows a continuum, but the spectra of the other two mixed crystals namely 3 NaCl 1 KCl and 1 NaCl 3 KCl show two bands one at 6150—5950 Å and the other at 6500—6350 Å.

3. It is likely that the peak of the strong and broad band in the blue region shifts from the value 3900 Å in NaCl towards longer wavelengths in the spectra of mixed crystals. As the bands are very broad, it is difficult to say with certainty whether the shift is progressive (see fig. 4). Judging from the micro-photometer records, the peak is at 4150 Å in 3 NaCl 1 KCl, and at 4200 Å in others.

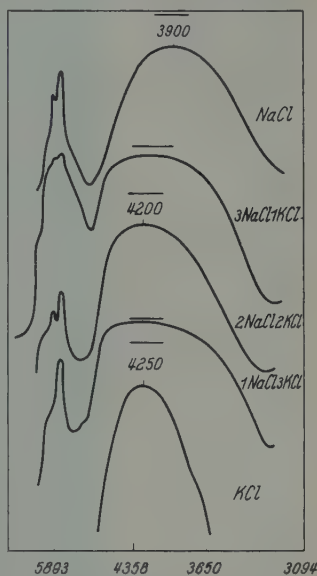


Fig. 4. Microphotometer Curves for the Cathodo-luminescence spectra of mixed crystals of NaCl and KCl

As regards the spectra of the halides, the following points may be noted:

1. The iodides fluoresce with a light green colour, and the bromides fluoresce with a blue colour.

2. Some halides LiF, NaCl, NaBr, KCl, and RbI show a feeble phosphorescence. In NaBr, the after-glow was longer.

3. The intensity curves show that in LiF, NaF, KI, and RbI there may be additional bands beyond 6500 Å.

4. A fairly strong band is present at 5800—5700 Å in the spectra of sodium halides but is absent in the spectra of pottasium halides.

5. The spectra of LiF, KI, and RbI are complex but in KF, LiBr, KCl, RbCl, and KBr we get only one band. In these and in LiCl, RbF, NaCl, NaBr, and KI the strongest band shows the following sequence:

Table 2

	LiCl	LiBr	NaCl	NaBr	KF	KCl	KBr	KI	RbF	RbCl
λ_{max} in Å	3250	3500	3900	4350	3650	4250	4500	4850	3950	4400
λ_{max} in ev.	3·81	3·54	3·18	2·85	3·39	2·92	2·75	2·55	3·13	2·80
"d" in Å	2·57	2·75	2·81	2·98	2·67	3·14	3·29	3·53	2·82	3·27
1380 d	3546	3795	3877	4113	3684	4305	4540	4871	3890	4512

The values given in Table 2 are the peak positions of the bands. We see that the peak shifts towards longer wavelengths as the interatomic

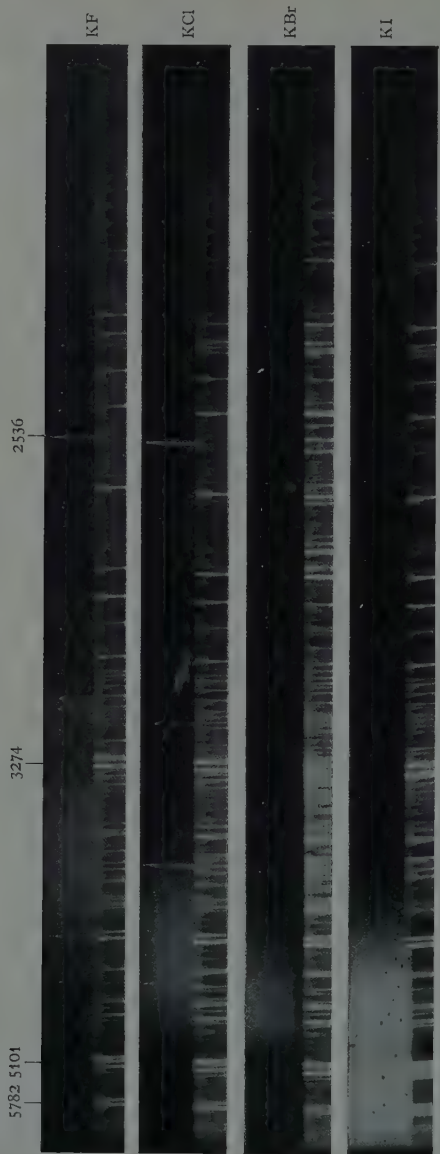


Fig. 5. Cathodo-luminescence spectra of potassium halides showing the shift of the peak of the luminescence band towards longer wavelengths with increasing interatomic distance

distance increases. Pottasium halides show the shift clearly (fig. 5). We see further that for halides having nearly the same value of "d" such

as RbF and NaCl, KBr and RbCl, the peak positions are very close to each other. For pottasium halides the relation $\lambda_{max}(\text{Å}) = 1380\,d$ holds but the relation is not general. It does not hold for Lithium halides (where $\lambda_{max} = 1270\,d$). Further the bands occurring in NaF and NaI at 3110 and 4400 Å respectively (although they follow the above relation $\lambda_{max} = 1380\,d$) are very weak. In LiF we have not recorded the band at all. Still it does not appear justifiable to regard the sequence given in Table 2 as fortuitous. Taking the particular band in NaCl, whose peak position is 3900 Å in our measurement, we find that NORTHROP records it at 3870, BOSE and SHARMA at 3980 and CHATTERJEE [*2*] (working on X-ray luminescence spectra of alkali halides) at 3915 Å. This band obtained by four different workers with different samples can not be expected to arise from foreign impurities and may justifiably be considered to arise from impurities created by cathode-rays. For NaBr, KBr, and KI CHATTERJEE records luminescence bands at 4575, 4630, and 4735 Å which are close to the values recorded by us in cathodo-luminescence. Similarly in the phosphorescence emission of KBr darkened with γ-rays at liquid nitrogen temperaturs, GHORMLEY and LEVY [*3*] observe a band with peak at 4500 Å at $-10°$ C. In cathodo-luminescence spectra of KBr we also record a band with peak at 4500 Å.

4. Discussion

Following the ideas set forth in section 1, we will now try to discuss the mechanism of cathodo-luminescence in alkali halides in a more precise manner following the recent work on colour centers in alkali halides, a comprehensive review of which has been given by SEITZ [*11*]. These colour centers are all located in the region between the conduction band and valence band of the crystal and are of two types-namely those due to trapped electrons like F, R_1, R_2, M, and N centers and those due to trapped holes like V_1, V_2, V_3, and V_4 centers. F and M centers are the most stable among the former group, while V_2 and V_3 centers are the most stable in the latter group. If we irradiate a crystal carrying F centers with light in the F band, photo-conductivity is produced [*8*] which indicates that electrons freed by light reach the conduction band of the crystal giving rise to photo-conductivity. The ground state of F center and for similar reasons of other electron-excess centers (R_1, R_2, M) are to be measured from the conduction band. The models for V centers have been discussed by SEITZ. V_3 center possesses an excess negative charge. It resists bleaching under conditions in which free electrons are present in the lattice, where-as V_2 center does not resist bleaching. When an X-ray darkened crystal is warmed up there is a growth of the V_3 band and a fall of the V_2 band which is due to the fact that electrons released from F and F′ centers on warming annihilate

V_2 centers transforming them into V_3 centers. When a V_3 center combines with a hole it is turned into a V_2 center, and when a V_2 center combines with an electron it is turned into a V_3 center. V_1 centers decompose by the evaporation of a hole which is either annihilated at a F type center or is captured by a V_3 type center to form a V_2 center. We may therefore treat the V_3 center as a center of trapped electrons and V_1, V_2, and V_4 centers as centers of trapped holes. The ground states of the latter centers are to be measured from the valence band of the crystal [*6*]. When a crystal is excited in these bands, an electron from the valence band can be raised into the ground states of these centers giving rise to hole-photoconductivity [*12*]. Since V_3 centers repel electrons, an electron can not be lifted from the valence band to the ground state of V_3 center. It therefore appears reasonable to regard its ground state as measured from the conduction band. When this is done, an interesting result follows. In NaCl, KCl, and KBr the gap between the ground states of the V_1 and V_3 centers is 0·18, 0·21, and 0·08 ev. In KI it may be still less. Since the energy gap is small, the thermal transitions between the two bands are possible, and will become greater at higher temperatures. This leads to the annihilation of the V_1 centers and turning V_3 centers into V_2 centers. Thus V_1 band is likely to be observed at very low temperatures and in those halides where the gap V_1-V_3 is fairly large. V_1 centers have been observed in NaCl, KCl, and KBr only at liquid nitrogen temperatures and below. In KI, V_1 band has not been observed and the reason may be that the gap between the ground states of V_1 and V_3 states may be less than 0·08 ev.

The mechanism of luminescence in alkali halides may therefore be as follows: In cathode-ray excitation, electrons from the valence band are raised into the conduction band creating holes in the valence band. These holes combine with V_3 centers to form V_2 centers which in turn will capture electrons from the griund states of the electron excess impurity centers (particularly F center), their excited states and the conduction band.

On the above considerations, the transition from the ground state of V_3 center to the valence band or from the ground state of F center to the ground state of V_3 center should have the largest probability, and for this reason it should give rise to the strongest band in emission. The energy needed for these transitions for NaCl, KCl, KBr, and KI is given in Table 3. The ground states of the various colour centers and the position of the valence band are stated as measured from the bottom of the conduction band.

It appears likely that the strong luminescence band considered in Table 2 represents either $F \rightarrow V_3$ or $V_3 \rightarrow$ valence band transition. The

Table 3

	NaCl	KCl	KBr	KI
"d" in Å.	2·81	3·14	3·29	3·53
Position of F center in ev.	2·64	2·21	2·00	1·77
Position of V_1 center in ev.	6·06	5·94	5·43	—
Position of V_3 center in ev.	5·88	5·73	5·35	4·41
$V_1 - V_3$ gap in ev.	0·18	0·21	0·08	—
Position of valence band in ev. . . .	9·64	9·42	8·45	7·08
Energy needed for $F \rightarrow V_3$ transition in ev.	3·24	3·52	3·35	2·64
Energy needed for $V_3 \rightarrow$ valence band transition in ev.	3·76	3·69	3·10	2·67
Position of the observed strong luminescence band in ev. (Table 2) . .	3·18	2·92	2·75	2·55

Valence band positions are taken from the experimental data given by MOTT and GURNEY [8]. The value for KI has been deduced from the absorption band at 1750 Å. The corresponding absorption band in LiI occurs at 1680 Å, in NaI at 1700 Å, and in RbI at 1790 Å. Positions of V_1 and V_3 centers are from the experimental data given by SEITZ [7], and of F centers from the experimental data given by IVEY [5] (c. f. GLASNER and TOMPKINS [4]).

energy values given in Table 3 for these transitions are for absorption, and since, according to the FRANK-CONDON principle, the wavelength in emission is always greater than that in absorption, the observed wavelengths are of the right order of magnitude and correspond well with the values calculated from absorption data. Thus both the intensity and the position of the observed bands is explained qualitatively on the above hypothesis. We see also from Table 3 that for KCl, KBr, and KI the wavelength of the band corresponding to $F \rightarrow V_3$ and $V_3 \rightarrow$ valence band transitions increases as the interatomic distance increases. This relationship is not true if we include NaCl also. These conclusions agree with those deduced earlier from experimental data.

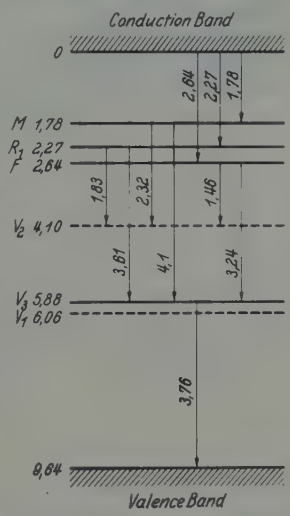


Fig. 6. Energy-levels of electron excess and hole centres in coloured NaCl. The figure against each line indicates the energy difference in ev. as measured from the bottom of the conduction band. The vertical lines with arrows indicate the emission spectrum

We can empirically obtain other emission bands also. The emission bands for NaCl are shown in fig. 6. They are close to the observed bands which occur at 1·89, 1·98, 2·13, 2·24, 3·20, 3·49, 4·27, 4·59, 4·76, 5·05, and 5·27 ev. if we consider the data of both NORTHROP and BOSE and SHARMA. It is, however, not known which bands are due to foreign impurities, and so a comparison is difficult. BOSE and SHARMA observed well defined peaks in the region

6500—5000 Å at liquid nitrogen temperatures. This is understandable because at these low temperatures the positions of F, R, and M centers would be well defined. There are a number of bands above 4·0 ev. in the observed spectrum. Their origin is not clear. They are weak, and it is possible that the excited states of F, R, and M centers may be involved in their production. Luminescence studies at liquid nitrogen and lower temperatures with pure crystals previously irradiated with X-rays may prove very useful for understanding the mechanism of luminescence.

References

[*1*] Bose, H. N., and S. Sharma: Proc. Nat. Inst. Sci. Ind. **16**, 47 (1950). — [*2*] Chatterjee, A.: Ind. J. Phys. **27**, 265 (1950). — [*3*] Ghormley, J. A., and H. A. Levy: J. Phys. Chem. **56**, 548 (1952). — [*4*] Glasner, A., and F. C. Tompkins: J. Chem. Phys. **21**, 1817 (1953). — [*5*] Ivey, H. F.: Phys. Rev. **72**, 347 (1947). — [*6*] Kittel, C.: Introduction to Solid state Physics, p. 316. — [*7*] Mollowo, E.: Göttinger Nachr. Math. Phys. **2**, 98 (1931). — [*8*] Mott, N. F., and R. W. Gurney: Electronic Processes. In Ionic Crystals, pp. 97. Oxford, England: Clarenden Press 1940. — [*9*] Northrop, L.: Cathode Luminescence Spectra and Luminescence of Incandescent solids by Nichols, Howes and Wilbur, Carnegie Institution of Washington, pp. 106, 1928. — [*10*] Saksena, B. D., and L. M. Pant: Proc. Phys. Soc. Lond., Ser. B **67**, 811 (1954). — [*11*] Seitz, F.: Rev. Mod. Phys. **26**, 7 (1954). — [*12*] Teegarden, K., and R. J. Maurer: vide ref. [*11*].

Zeitschrift für Physik, Bd. 146, S. 217—241 (1956)

Aus dem Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart, und dem Institut für Theoretische und Angewandte Physik der Technischen Hochschule Stuttgart

Elektronentheoretische Untersuchungen über Fehlstellen in Metallen

III. Der Einfluß von Versetzungen auf die Kristalldichte und verwandte Probleme

Von

HEINZ STEHLE* und ALFRED SEEGER

Mit 6 Figuren im Text

(Eingegangen am 9. Juni 1956)

Nach der linearen Elastizitätstheorie beeinflussen Versetzungen die mittlere Dichte eines Kristalls nicht. Zieht man Glieder zweiten Grades in den Verzerrungen mit in Betracht, so rufen Versetzungen eine Verringerung der Kristalldichte hervor, die in der vorliegenden Arbeit (Ziffer 2 und 3) für den Fall einer Schraubenversetzung näher untersucht wird. Die Zahl der in jeder Netzebene senkrecht zur Versetzungslinie verdrängte Atome ergibt sich bei Kupfer zu etwa $^3/_4$.

Als Vorbereitung für die Berechnung des elektrischen Widerstands von Versetzungen wird in Ziffer 4 die Streuung quasifreier Elektronen an einer Schraubenversetzung behandelt. Das Störpotential setzt sich aus zwei Anteilen zusammen, von denen der eine von der Abhängigkeit des Tensors der effektiven Masse von den Gitterverzerrungen herrührt, während der andere durch die oben erwähnten „nichtlinearen" Dilatationen hervorgerufen wird. Diese bewirken eine negative Aufladung des Versetzungszentrums. Mit Hilfe der Bedingung, daß die infolge der Dilatation verdrängte positive Ladung gleich der Ladung der durch das Störpotential abgestoßenen Elektronen sein muß (sog. FRIEDELsche Bedingung), kann man das hierbei verwendete Störpotential kontrollieren. Es wird eine ausführliche numerische Diskussion der Verhältnisse gegeben.

1. Einleitung

Die bei der plastischen Verformung von Ein- und Vielkristallen auftretenden Dichteänderungen sind so gering, daß sie vielfach, z. B. in der sog. mathematischen Plastizitätstheorie, ganz außer acht gelassen werden. Die bei starken plastischen Verformungen beobachteten relativen Dichteverminderungen liegen in der Größenordnung 10^{-3} bis 10^{-4}. Sie hängen natürlich mit den während der plastischen Verformung auftretenden strukturellen Veränderungen zusammen, die von anderen Untersuchungsmethoden her bekannt sind und über die man heute in vielen Fällen recht gut Bescheid weiß. Man darf jedoch im allgemeinen *nicht* die gesamte beobachtete Dichteverminderung den wichtigsten bei

* Zur Zeit Forschungslaboratorium der Siemens-Schuckert-Werke, Erlangen.

der plastischen Verformung entstehenden Gitterfehlern, den *Versetzungen*, zuschreiben, da neben Versetzungen auch Gitterlücken und Zwischengitteratome gebildet werden und bei Legierungen darüber hinaus noch der Ordnungsgrad durch die Verformung geändert wird.

Gelingt es, mit Hilfe geeigneter Experimente die beobachteten Dichteänderungen auf die einzelnen Gitterstörungen aufzuteilen, so kann man, sofern die Wirkung einer einzelnen Fehlstelle aus der Theorie bekannt ist, die *Anzahl* der bei der plastischen Verformung entstandenen Versetzungen, Leerstellen usw. ermitteln. In der quantitativen Theorie der Verfestigung nimmt die *Versetzungsdichte* N (= Zahl der Versetzungen pro Flächeneinheit) eine Schlüsselstellung ein. Aus diesem Grunde ist die Kenntnis der von einer Versetzungslinie gegebener Länge hervorgerufenen Änderung des Kristallvolumens sehr erwünscht.

Die theoretischen Arbeiten über Versetzungen[1] benützen ganz überwiegend die lineare Elastizitätstheorie, nach welcher die Versetzungen die mittlere Kristalldichte ungeändert lassen. Nur gelegentlich[2] wird in der Literatur darauf hingewiesen, wie der in Wirklichkeit vorhandene Einfluß von Versetzungen auf die Kristalldichte zustande kommt. Er beruht darauf, daß die in der Umgebung einer Versetzungslinie auftretenden großen Verzerrungen zu einer Überschreitung des Gültigkeitsbereiches der linearen Elastizitätstheorie führen. Sie rufen im Mittel eine Aufweitung des Kristalls, also eine Verminderung der Dichte hervor.

Einer exakten Behandlung dieses Effekts steht der Umstand entgegen, daß die größte Dilatation im Versetzungskern auftritt, in dem die Abweichungen von der idealen Kristallstruktur ohnehin sehr groß und im einzelnen noch fast nicht erforscht sind. Wir werden uns deshalb bei den Ausführungen dieser Arbeit vor allem auf den einfachsten Fall, nämlich denjenigen einer Schraubenversetzung in einem isotropen Medium beziehen, und nur gelegentlich auf allgemeine Verhältnisse eingehen. Selbst dann sind noch mancherlei Vereinfachungen notwendig, auf die im Text jeweils hingewiesen wird.

Die oben erwähnte „nichtlineare" Dilatation hat eine wichtige Konsequenz für die Leitungselektronen der Metalle. Das Elektronengas sucht sich in das dilatierte Gebiet hinein zu „entspannen" und lädt es negativ auf. Dies führt zu einer zusätzlichen Streuung der Leitungselektronen und gibt damit einen Beitrag zum elektrischen Widerstand der Versetzungen. Unter den oben erwähnten vereinfachten Bedingungen ist das Streupotential zylindersymmetrisch mit der Schraubenversetzungs-

[1] Siehe hierzu F. R. N. NABARRO: Adv. Physics **1**, 269 (1952) oder A. SEEGER: Theorie der Gitterfehlstellen, Handbuch der Physik. Bd. VII/1. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1955.

[2] Zum Beispiel W. T. READ: Dislocations in Crystals. New York: McGraw Hill 1953.

linie als Zylinderachse. Wegen des engen Zusammenhangs mit der Dichteänderung behandeln wir in der vorliegenden Arbeit die allgemeine Theorie der Streuung an diesem Potential; es wird dadurch zu dem in der folgenden Arbeit zu besprechenden Einfluß der Versetzungen auf den elektrischen Widerstand übergeleitet. Als Endziel soll durch geeignete Kombination von experimentellen und theoretischen Ergebnissen die Möglichkeit geschaffen werden, zur Bestimmung der Versetzungsdichte N die wesentlich einfachere Messung des elektrischen Widerstandes an die Stelle der Messung der Dichteänderung treten zu lassen.

2. Nichtlineare Behandlung der Versetzungsstruktur

Für viele Anwendungen der Versetzungstheorie genügt es, die durch die lineare Elastizitätstheorie beschriebenen weitreichenden Spannungsfelder der Versetzungen zu kennen. Diese sind z. B. für die Wechselwirkung hinreichend weit voneinander entfernter Versetzungen maßgebend. Zur Behandlung der Wechselwirkung nahe benachbarter, in derselben Gleitebene liegender Versetzungen ist mit Erfolg das sog. PEIERLS*sche Modell*, eine nichtlineare Erweiterung der elastizitätstheoretischen Betrachtungsweise, benützt worden[3,4,5]. Für manche Probleme, bei denen die Abweichungen von der linearen Theorie maßgebend sind, reicht jedoch das PEIERLSsche Modell (in seiner heute vor liegenden Form) nicht aus. Hierzu gehören die von Versetzungen hervorgerufenen Dichteänderungen und daran anknüpfende Fragestellungen.

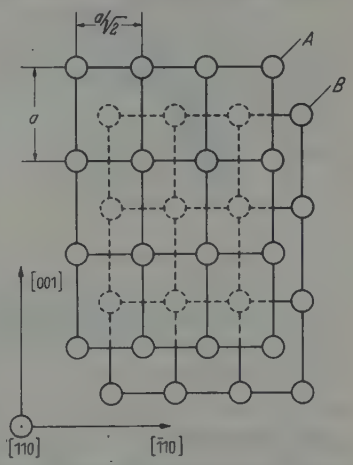


Fig. 1. Kubisch flächenzentriertes Gitter: Zweischichtfolge A, B senkrecht zur [110]-Richtung. Gitterkonstante a; Abstand nächster Nachbarn $b = a/\sqrt{2}$

Wie schon eingangs erwähnt, beschränken wir uns bei der quantitativen Behandlung dieser Fragen auf möglichst einfache Verhältnisse. Wir betrachten eine *nicht* in Halbversetzungen aufgespaltene Schraubenversetzung im kubisch-flächenzentrierten Gitter mit BURGERS-Vektor $\mathfrak{b} = \frac{1}{2}$ [110]. Die senkrecht zur Versetzungslinie und zum BURGERS-Vektor stehende (110)-Ebenenschar besteht, wie in Fig. 1 dargestellt, aus A- und B-Ebenen, die zwar dieselbe Atomanordnung aufweisen, aber gegeneinander verschoben sind. Denkt man sich den Kristall aus

[3] PEIERLS, R.: Proc. Phys. Soc. Lond. **52**, 34 (1940).
[4] NABARRO, F.R.N.: Proc. Phys. Soc. Lond. **59**, 256 (1947).
[5] SEEGER, A., u. G. SCHÖCK: Acta met. **1**, 519 (1953).

Elementarquadern mit den Kanten $\mathfrak{a}_1 = \frac{1}{2}[\bar{1}10]$, $\mathfrak{a}_2 = [001]$, $\mathfrak{a}_3 = \frac{1}{2}[110]$ und mit Basisatomen in $\mathfrak{r}_0 = 000$ und $\mathfrak{r}_1 = 0\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}$ aufgebaut*, so ist die Anordnung dieser Quader im Zentrum der Schraubenversetzung etwa wie in Fig. 2 dargestellt**. Man sieht sofort, daß die Verzerrungen in der Versetzungsumgebung zwar zweizählige Symmetrie, nicht aber Rotationssymmetrie um die Versetzungslinie aufweisen. Im Rahmen der linearen Elastizitätstheorie tritt jedoch auch bei Berücksichtigung der Kristallanisotropie nur eine Verschiebung*** in z-Richtung, nicht aber in x- oder y-Richtung auf. Die Verschiebung ist natürlich von der z-Koordinate unabhängig, so daß sich die [110]-Atomreihen wie starre Stäbe gegeneinander verschieben.

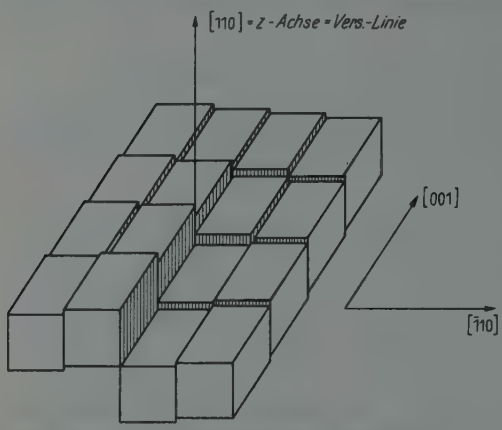


Fig. 2. Modell einer Schraubenversetzung. BURGERS-Vektor $\mathfrak{b} = a/2$ [110]. Jeder Elementarquader (Kantenlängen: $a/\sqrt{2}$; $a/\sqrt{2}$; a) enthält im Mittelpunkt *ein* weiteres Atom

Eine derartige Verschiebung innerhalb einer {111}-Ebene, welche die Versetzungslinie enthält, ist in Fig. 3 illustriert. Wie man anschaulich sieht (Fig. 3 b), tritt wegen der zwischen Nachbaratomen wirkenden abstoßenden Kräfte senkrecht zur ursprünglichen Verschiebungsrichtung eine Dehnung auf. Da deren Vorzeichen unabhängig vom Vorzeichen der Scherung ist, handelt es sich um einen *nichtlinearen* Effekt. Wir können deshalb wohl die Dehnung proportional zum Quadrat der Scherung ansetzen.

Zur genaueren Behandlung des Effektes legen wir unser Koordinatensystem gemäß Fig. 4 (also mit der x-Achse senkrecht zu einer {111}-Ebenenschar) und denken uns eine homogene Scherung $\partial u_z/\partial x$ hervorgerufen. Zur Berechnung der Dehnung $\partial u_x/\partial x = \varepsilon$ benützen wir (mit kleinen Abänderungen) ein wohl zuerst von NABARRO[4] und später von READ[2] verwendetes Modell, das sich folgendermaßen charakterisieren läßt:

1. Benachbarte Ionenrümpfe stoßen sich mit Zentralkräften ab; zwischen nicht unmittelbar benachbarten Ionenrümpfen soll keine Wechselwirkung bestehen. Die potentielle Energie eines Paares benachbarter Ionenrümpfe im Abstand r vonein-

* Diese Indizierung entspricht einer tetragonal-innenzentrierten Beschreibung des kubisch-flächenzentrierten Gitters. $\mathfrak{r}_1$ ist in kubischer Indizierung angegeben.

** Dabei ist die (wohl zutreffende) Annahme gemacht, daß die durch die PEIERLS-Spannung bestimmten stabilen Gleichgewichtslagen der Versetzungslinie mit den ⟨110⟩-Gittergeraden zusammenfallen.

*** Wir bezeichnen die Komponenten des Verschiebungsvektors mit u_x, u_y, u_z.

ander wird als BORN-MAYER-Potential

$$V_{\mathrm{I}}(r) = A\,e^{-\beta r} \tag{1}$$

angesetzt.

2. Um den Zusammenhalt des Kristalls zu gewährleisten, wird eine Bindungsenergie der Form $V_B = -\mathrm{const} + B \cdot x^2$ eingeführt [x = Abstand benachbarter (111)-Netzebenen]. Die Proportionalitätskonstante B wird so bestimmt, daß sich der Gleichgewichtsabstand

$$x_0 = \frac{a}{\sqrt{3}} \equiv \sqrt{\frac{2}{3}}\, b \tag{2}$$

richtig ergibt.

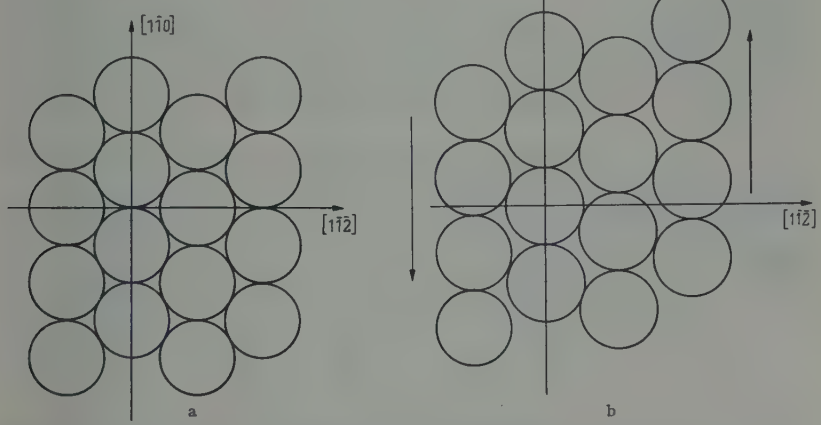


Fig. 3 a u. b. a Eine dichtest besetzte Ebene (1$\bar{1}$1) des kubisch flächenzentrierten Gitters. b Veranschaulichung der seitlichen Aufweitung durch eine Scherung (die Atome sind schematisch als starre Kugeln angenommen). Die senkrechte Richtung ist [110], nicht [1$\bar{1}$0]

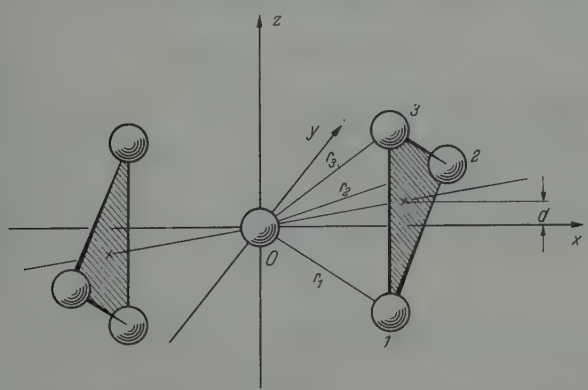


Fig. 4. Die sechs nächsten Nachbarn eines Atoms in den beiden benachbarten (111)-Ebenen im kubisch flächenzentrierten Gitter. Durch die Scherung $\partial u_z/\partial x$ verschieben sich benachbarte (111)-Ebenen um $d = a/\sqrt{3}\;\partial u_z/\partial x$ gegeneinander

3. Der Abstand benachbarter (111)-Ebenen wird aus der Forderung bestimmt, daß die potentielle Energie pro Atom ein Minimum sein soll.

Die Atomanordnung Fig. 4 ist punktsymmetrisch zum Koordinatenursprung; sie behält diese Eigenschaft auch unter einer homogenen Scherung $\partial u_z/\partial x$. Es

genügt daher, die Koordinaten x_i, y_i, z_i $(i = 1, 2, 3)$ der drei Atome 1, 2, 3 ins Auge zu fassen. Bringt man eine Scherung $\partial u_z/\partial x$ an, so verschieben sich benachbarte (111)-Ebenen um den Betrag

$$d = \frac{\partial u_z}{\partial x} x_0. \tag{3}$$

gegeneinander. Die Koordinaten der drei genannten Atome sind damit:

$$\left.\begin{aligned} x_1 &= x \quad & y_1 &= -\frac{1}{2\sqrt{3}} b \quad & z_1 &= -\frac{b}{2} + d \\ x_2 &= x \quad & y_2 &= +\frac{1}{\sqrt{3}} b \quad & z_2 &= +d \\ x_3 &= x \quad & y_2 &= -\frac{1}{2\sqrt{3}} b \quad & z_3 &= \frac{b}{2} + d. \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

Setzt man $\frac{x - x_0}{x_0} = \varepsilon$, so erhält man für die Abstände r_i der drei Atome 1, 2, 3 vom Zentralatom 0

$$r_i = b \cdot \sqrt{1 + \delta_i} \qquad (i = 1, 2, 3) \tag{5}$$

mit

$$\left.\begin{aligned} \delta_1 &= \frac{2\varepsilon x_0^2}{b^2} + \frac{d^2}{b^2} - \frac{d}{b} + \frac{\varepsilon^2 x_0^2}{b^2} \\ \delta_2 &= \frac{2\varepsilon x_0^2}{b^2} + \frac{d^2}{b^2} + \frac{\varepsilon^2 x_0^2}{b^2} \\ \delta_3 &= \frac{2\varepsilon x_0^2}{b^2} + \frac{d^2}{b^2} + \frac{d}{b} + \frac{\varepsilon^2 x_0^2}{b^2}. \end{aligned}\right\} \tag{5a}$$

Die potentielle Energie pro Atom ist im vorliegenden Modell bis auf eine Konstante gegeben durch

$$E_{\text{pot}}(x) = B x^2 + A \sum_{i=1,2,3} e^{-\beta r_i}. \tag{6}$$

Wie oben angegeben, bestimmt sich die Konstante B aus der Forderung, daß für $d = 0$

$$\left.\frac{d E_{\text{pot}}}{d x}\right|_{x = x_0} = 0 \tag{6a}$$

gelten muß.

Man findet auf diese Weise

$$B = \frac{3A}{2b} \beta e^{-\beta b}. \tag{6b}$$

Wendet man Gl. (6a) zur Bestimmung von x für $d \neq 0$ an, so findet man mit

$$\alpha \equiv \beta b \tag{7}$$

die Bedingung

$$\sum_{i=1,2,3} \frac{e^{-\alpha(\sqrt{1+\delta_i} - 1)}}{\sqrt{1 + \delta_i}} = 3. \tag{8}$$

Werden — anschließend an eine Reihenentwicklung — auf der linken Seite von Gl. (8) Glieder von höherer als erster Ordnung in ε und höherer als zweiter Ordnung

in δ vernachlässigt, so erhält man

$$\varepsilon = \left(\frac{\alpha^2}{12(\alpha+1)} - \frac{1}{4}\right)\left(\frac{d}{x_0}\right)^2 \tag{9}$$

oder

$$\varepsilon_{xx} \equiv \frac{\partial u_x}{\partial x} = K\left(\frac{\partial u_z}{\partial x}\right)^2 \tag{10a}$$

mit

$$K = \left(\frac{\alpha^2}{12(\alpha+1)} - \frac{1}{4}\right). \tag{10b}$$

Mit Gl. (10) ist der oben heuristisch gefundene Zusammenhang abgeleitet und die Proportionalitätskonstante K im BORN-MAYER-Potential der Atomrümpfe ausgedrückt. Gl. (10b) gilt nur für die hier zugrunde gelegte spezielle kristallographische Orientierung der homogenen Scherung.

Bei der kubisch dichtesten Kugelpackung erwartet man allerdings keine sehr große Anisotropie von K, so daß wir sie für das Folgende vernachlässigen werden. Außerdem vernachlässigen wir den (nicht sehr bedeutenden) Einfluß der Anisotropie der elastischen Konstanten auf das Verschiebungsfeld einer Schraubenversetzung, das nach der isotropen Elastizitätstheorie

$$u_z = -\frac{b}{2\pi}\operatorname{arctg}\frac{y}{x} = -\frac{b}{2\pi}\varphi \tag{11}$$

lautet. Wir haben dabei Zylinderkoordinaten

$$\left.\begin{aligned} \varrho &= \sqrt{x^2+y^2} \\ \varphi &= \operatorname{arctg} y/x \\ z &= z \end{aligned}\right\} \tag{12}$$

mit der Versetzungslinie als z-Achse benützt. Nimmt man an, daß sich die besprochenen Nichtlinearitäten auf u_z nur unwesentlich auswirken* und setzt man Gl. (11) in Gl. (10a) und die auf Grund der Rotationssymmetrie daraus folgenden Gleichungen ein, so erhält man für die Komponenten des Verzerrungstensors

$$\left.\begin{aligned} &\varepsilon_{xx} = \Delta\sin^2\varphi; \quad \varepsilon_{yy} = \Delta\cos^2\varphi; \quad \varepsilon_{zz} = 0 \\ &\varepsilon_{xy} = -\Delta\sin\varphi\cos\varphi; \quad \varepsilon_{yz} = -\frac{b}{4\pi}\frac{1}{\varrho}\cos\varphi; \quad \varepsilon_{xz} = \frac{b}{4\pi}\frac{1}{\varrho}\sin\varphi \end{aligned}\right\} \tag{13a}$$

wobei

$$\Delta \equiv \varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz} = \frac{K b^2}{4\pi^2}\frac{1}{\varrho^2} \tag{13b}$$

die Dilatation ist.

* Im Fall der Isotropie bleibt Gl. (11) trotz der Nichtlinearitäten streng gültig.

Die Gl. (13a) und (13b) sind, wie man an ihrer Herleitung sieht, nur für nicht allzu kleine ϱ brauchbar; für $\varrho \to 0$ versagen sie. Wir werden darauf in der folgenden Ziffer zurückkommen.

Die Konstante K ist in dem hier verwendeten Modell durch den Exponenten β und den Atomabstand b bestimmt. Leider sind die Abstoßungsexponenten β der Metalle nur recht ungenau bekannt. Für Kupfer gibt HUNTINGTON[6] die unter verschiedenen Annahmen halbempirisch abgeleiteten Werte

$$\alpha \equiv \beta b = 17{,}2 \qquad \text{und} \qquad \alpha = 13{,}9$$

an. Man erhält also Werte von K etwa gleich Eins oder auch etwas kleiner. Wesentlich kleinere Werte von K würden sich ergeben, wenn man das abstoßende Potential als A/r^n und das anziehende Potential als $B x^m$ ansetzen würde. Eine zu der oben skizzierten analoge Rechnung gibt

$$K = \frac{n^2 - 4}{54m + 36(n-1)}. \tag{14}$$

Setzt man $n = 12$, $m = 2$, so erhält man $K \approx \frac{1}{3}$. Wir glauben jedoch, daß die Verwendung von Gl. (10b) den Vorzug verdient und daß $K \approx 0{,}6 - 1$ die Verhältnisse bei den Edelmetallen einigermaßen richtig wiedergibt.

3. Der Einfluß der Versetzungen auf die Kristalldichte

Im vorangehenden Abschnitt war gezeigt worden, daß in einem hinreichend großen Abstand ϱ von einer Schraubenversetzung die Dilatation näherungsweise durch Gl. (13b) gegeben ist. Gl. (13b) berücksichtigt zwar noch in Form der Materialkonstanten K die „Härte" der Atome bzw. Ionenrümpfe, aber nicht mehr in expliziter Form den Einfluß der Kristallstruktur. Letzterer wurde dadurch eliminiert, daß die Dilatation als zylindersymmetrisch angenommen wurde. Wie bereits betont, verliert Gl. (13b) ihre Gültigkeit für $\varrho/b \ll 1$. Wir ersetzen sie deshalb durch

$$\Delta(\varrho) = \left\{ \begin{array}{ll} \dfrac{K b^2}{4\pi^2} \dfrac{1}{\varrho^2} & \varrho > \varrho_0 \\ \dfrac{K b^2}{4\pi^2} \dfrac{1}{\varrho_0^2} & \varrho \leq \varrho_0 \end{array} \right\} \tag{15}$$

und schätzen den „inneren Abschneideradius" ϱ_0 an Hand der maximal möglichen Aufweitung ab. Dazu sehen wir die Atome als starre Kugeln an und fordern, daß sie auch bei sehr großen Scherungen in Kontakt mit ihren Nachbarn bleiben. Setzt man $\Delta(\varrho_0)$ gleich der so ermittelten maximalen Dilatation $\Delta_{\max}$, so findet man

$$\varrho_0 \approx \frac{b}{3}. \tag{15a}$$

Zur Berechnung der Volumänderung ΔV pro Längeneinheit einer Schraubenversetzung hat man ferner einen „äußeren Abschneide-

[6] HUNTINGTON, H. B.: Phys. Rev. **91**, 1092 (1953).

radius" R einzuführen, da sich andernfalls kein endliches Resultat ergibt. Dies ist man von der Berechnung der Linienenergie einer geraden Versetzungslinie her gewohnt. In vielen praktischen Fällen dürfte man gute Ergebnisse erhalten, wenn man R etwa gleich dem Abstand zwischen benachbarten Versetzungen wählt. Man erhält

$$\Delta V = 2\pi \int_0^R \varrho\, \Delta(\varrho)\, d\varrho = \frac{K b^2}{2\pi}\left(\frac{1}{2} + \log \frac{R}{\varrho_0}\right) \tag{16}$$

oder, wenn man das Atomvolumen Ω einführt, speziell für das kubisch-flächenzentrierte Gitter

$$\Delta V = \frac{K}{b}\,\frac{\Omega}{\sqrt{2}\cdot\pi}\left(\frac{1}{2} + \log \frac{R}{\varrho_0}\right). \tag{16a}$$

Setzt man $K \approx 1$, $R/\varrho_0 = 10^2 - 10^4$, so sieht man, daß die Volumvergrößerung für eine Schraubenversetzung der Länge b 1 bis 2 Atomvolumina beträgt. Da der Abstand der zur Versetzungslinie senkrechten $\{110\}$-Ebenen $b/2$ ist, kann man sagen, daß pro Netzebene rund $^3/_4$ Atome fehlen.

Die vorstehenden Ausführungen gelten nur für unaufgespaltene Schraubenversetzungen. Wir müssen sie noch durch eine Diskussion der Aufspaltung in Halbversetzungen sowie der Verhältnisse bei Versetzungen anderen Charakters, insbesondere bei Stufenversetzungen, ergänzen.

Die *Wirkung der Aufspaltung* auf ΔV ist sicher ziemlich gering, da Stapelfehler die Kristalldichte wohl kaum merklich ändern. Da ΔV durch einen ähnlichen Ausdruck wie die Linienenergie gegeben ist, dürfte es sich bei der Aufspaltung in ähnlicher Weise wie diese verhalten. Man hat also als Folge der Aufspaltung in Halbversetzungen eine Abnahme von ΔV in der Größenordnung von 10% zu erwarten. Ebenso wie die Stärke der Aufspaltung dürfte auch die Änderung von ΔV bei Schraubenversetzungen geringer als bei Stufenversetzungen sein.

Bekanntlich treten in der Umgebung einer *Stufenversetzung* selbst bei Beschränkung auf die lineare Elastizitätstheorie Dilatationen und Kompressionen auf. Bei der Integration über das gesamte Kristallvolumen heben sich die Beiträge der dilatierten und der komprimierten Gebiete zu ΔV gerade heraus, so daß in dieser Näherung Stufenversetzungen ebenfalls keinen Einfluß auf die mittlere Dichte von Kristallen haben*.

* Die Tatsache, daß im Rahmen der linearen Elastizitätstheorie Versetzungen *keinen* Einfluß auf die mittlere Kristalldichte haben, ist ein Spezialfall eines von G. Colonnetti [Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fis. mat. natur. [5] $\mathbf{27}_2$, 155 (1918)] bewiesenen Satzes, wonach Eigenspannungen in einem dem Hookeschen Gesetze gehorchenden Körper im Mittel keine Volumänderungen hervorrufen.

Zieht man den in Ziff. 2 besprochenen nichtlinearen Effekt mit in Betracht, so rufen Stufenversetzungen ebenfalls Dichteänderungen hervor. Bei gegebener Versetzungsstärke dürften diese sogar etwas größer sein als bei Schraubenversetzungen, und zwar aus zwei Gründen:

1. Die Scherungen sind für einen gegebenen Abstand ϱ vom Versetzungszentrum bei Stufenversetzungen um einen Faktor $\frac{1}{1-\nu}$ (ν = POISSONsche Konstante) größer als bei Schraubenversetzungen; nach der in Ziff. 2 benützten Schlußweise sind dann die „nichtlinearen" Dilatationen sogar um einen Faktor $\frac{1}{(1-\nu)^2}$ stärker.

2. Im komprimierten Bereich einer Stufenversetzung ist der mittlere Abstand benachbarter Atome kleiner als im dilatierten Bereich. Wegen der Nichtlinearität der Kraft-Atomabstand-Kurve würde dies allein schon, auch ohne die Wirkung der Scherungen, im Mittel zu einer Volumvergrößerung führen.

Beide Effekte führen dazu, daß die nach der linearen Elastizitätstheorie vorhandenen Kompressionen vermindert und die Dilatationen vergrößert werden. Letzteres kann, wie READ[7] betont hat, dazu führen, daß die Versetzungsstruktur im dilatierten Bereich aufreißt und sich ein keilförmiger Spalt im Material bildet. Genauere Überlegungen hierüber scheinen bis jetzt noch nicht vorzuliegen; auch die Wirkung auf die Kristalldichte ist wohl noch nicht quantitativ behandelt worden. Wir glauben, daß dieses Aufreißen höchstens bei Stoffen mit starker Sprödbruchneigung eintritt, daß man es jedoch bei Edelmetallen, Nickel, Aluminium und anderen sehr duktilen Werkstoffen nicht zu berücksichtigen braucht.

4. Störpotential und Streuvermögen einer Schraubenversetzung FRIEDELsche Bedingung

a) Das Störpotential. Wie schon in Ziff. 1 erwähnt worden ist, soll die Besprechung der experimentellen Ergebnisse zur Dichteänderung zusammen mit der Berechnung des elektrischen Widerstandes von Versetzungen in einer weiteren Arbeit erfolgen. Als Vorbereitung hierzu betrachten wir in der vorliegenden Ziffer das Störpotential, mit dem eine Schraubenversetzung auf die Leitungselektronen eines Metalls einwirkt, und die Streuung quasifreier Elektronen an diesem Potential.

Da die Energie eines Gases freier oder quasifreier Elektronen der $^2/_3$-ten Potenz seiner Dichte proportional ist, ist wegen der in Ziff. 2 besprochenen Dilatationen die Elektronendichte in der Umgebung einer Schraubenversetzung größer als es zur Neutralisierung der Ladung der

[7] READ, W. T.: Conference on Mechanical Effects of Dislocations in Crystals. Birmingham 1954.

Ionenrümpfe nötig wäre. Dies hat zur Folge, daß die Versetzung negativ aufgeladen ist und auf die Leitungselektronen als abstoßendes Potential wirkt. Sind die Leitungselektronen eines Metalls nicht vollkommen frei, sondern nur quasifrei*, so tritt eine weitere Streuung dadurch auf, daß die effektive Masse $\boldsymbol{m}^*$ der Elektronen durch Gitterverzerrungen verändert wird. Die Schraubenversetzung wirkt dadurch auf die Elektronen ähnlich wie ein Bereich von variablem Brechungsindex auf ein Lichtbündel.

Beide Effekte lassen sich nach HUNTER und NABARRO[8] auf Grund einer Weiterentwicklung der Methode der Deformationspotentiale[9] mit folgendem Störoperator näherungsweise behandeln

$$\left.\begin{aligned} E_d(\mathfrak{k}, \boldsymbol{\epsilon}) = \frac{\hbar^2}{2m^*}\Big[\frac{2}{3}k_F^2\Delta + \frac{m^*}{m_2}\Big\{\frac{1}{2}(\mathfrak{k}^2\Delta + \Delta\mathfrak{k}^2) - k_F^2\Delta\Big\} + \\ + \frac{m^*}{m_3}\Big\{\frac{1}{2}k_j k_i\Big(\varepsilon_{ij} - \frac{1}{3}\Delta\delta_{ij}\Big) + \frac{1}{2}\Big(\varepsilon_{ij} - \frac{1}{3}\Delta\delta_{ij}\Big)k_i k_j\Big\}\Big]. \end{aligned}\right\} \tag{17}$$

Die in Gl. (17) verwendeten Symbole haben folgende Bedeutung: $\boldsymbol{\epsilon}$ mit den Komponenten ε_{ij} $(i, j = x, y, z)$ ist der Verzerrungstensor, $\Delta =$ Spur $\boldsymbol{\epsilon}$ die Dilatation, δ_{ij} das KRONECKER-Symbol. $\mathfrak{k}$ ist der Ausbreitungsvektor der Elektronen und k_F dessen Betrag für Elektronen an der FERMI-Oberfläche. m^* bedeutet die effektive Masse des ungestörten Gitters; m_2 und m_3 treten in den Komponenten des Tensors der effektiven Masse im verzerrten Gitter auf. In Gl. (17) und in einigen der folgenden Gleichungen ist über doppelt vorkommende Indizes zu summieren.

Im Sinne der Quantenmechanik hat man

$$\mathfrak{k} = -i\nabla \tag{18}$$

zu setzen, wodurch $E_d(\mathfrak{k}, \boldsymbol{\epsilon})$ zu einem Operator wird**. Vernachlässigt man den Kommutator von $\mathfrak{k}^2$ und Δ*** und setzt voraus, daß E_d auf

---

* Man spricht von quasifreien Elektronen, wenn ihr Verhalten durch eine von der Elektronenmasse m verschiedene effektive Masse $\boldsymbol{m}^*$, die die Wechselwirkung mit dem Ionengitter enthält und im allgemeinen ein Tensor ist, beschrieben werden kann. Bei kubischen Kristallen, auf die wir uns in dieser Arbeit beschränken, ist die effektive Masse (sofern das Gitter nicht geschert ist) ein Kugeltensor, kann also durch eine *skalare* effektive Masse m^* gekennzeichnet werden.

** Wegen der Nichtvertauschbarkeit der ∇_i mit den ε_{kj} besteht beim Übergang vom klassischen Ausdruck zum Operator zunächst eine gewisse Schwierigkeit bezüglich der Anordnung der einzelnen Faktoren in Gl. (17). Wie J. ZIMAN (private Mitteilung) im einzelnen gezeigt hat, gibt Gl. (17) die richtige Symmetrisierung.

*** Es ist

$$\mathfrak{k}^2\Delta - \Delta\mathfrak{k}^2 = \frac{Kb^2}{\pi^2}\Big(\frac{1}{\varrho^4} - \frac{1}{\varrho^3}\frac{\partial}{\partial\varrho}\Big).$$

[8] HUNTER, S. C., u. F. R. N. NABARRO: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **220**, 542 (1953).

[9] BARDEEN, J., u. W. SHOCKLEY: Phys. Rev. **80**, 72 (1950).

Elektronen mit $|\mathfrak{k}| = k_F$ einwirkt (dies ist bei der Berechnung des elektrischen Widerstands der Fall), so fällt der m_2 enthaltende Term in Gl. (17) weg.

Gl. (17) gilt für beliebige, mit der Methode des Deformationspotentials behandelbare Verzerrungen. Zur Spezialisierung auf eine Schraubenversetzung entnehmen wir die Verzerrungskomponenten aus Gl. (13a) und finden mit den oben genannten Vereinfachungen

$$\frac{1}{2}\left(k_i k_j \varepsilon_{ij} + \varepsilon_{ij} k_i k_j\right) = \frac{b}{2\pi} \frac{1}{\varrho^2} \frac{\partial}{\partial \varphi} \frac{\partial}{\partial z} - \frac{\Delta}{\varrho^2}\left(\frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + 1\right). \tag{19}$$

Wir vernachlässigen auch hier den Term mit Δ auf der rechten Seite von Gl. (19), da er von derselben Art wie der Kommutator von $\mathfrak{k}^2$ und Δ ist und wie dieser erst bei so kleinen ϱ eine nennenswerte Rolle spielt, daß Gl. (13b) ohnehin abgeändert werden muß. Damit gewinnt unser Störoperator die Form

$$E_d = \frac{\hbar^2}{2m^*}\left(\frac{\varkappa}{\varrho^2} - \frac{\varkappa_1}{\varrho^2} \frac{1}{k_F} \frac{\partial}{\partial z} \frac{\partial}{\partial \varphi}\right) \tag{20}$$

mit den Abkürzungen

$$\varkappa = \left(\frac{2}{3} - \frac{1}{3} \frac{m^*}{m_3}\right) \frac{k_F^2 b^2}{4\pi^2} K; \quad \varkappa_1 = \frac{b k_F}{2\pi} \frac{m^*}{m_3}. \tag{21}$$

Dieser Ausdruck wird aus den in Ziff. 3 besprochenen Gründen für $\varrho < \varrho_0$ ungültig; wir „schneiden" ihn deshalb bei $\varrho = \varrho_0$ „ab" und setzen also endgültig

$$\frac{2m^*}{\hbar^2} E_d = \begin{cases} \dfrac{\varkappa}{\varrho^2} + \dfrac{\varkappa_1}{\varrho^2} \dfrac{1}{k_F} \dfrac{\partial}{\partial z} \dfrac{\partial}{\partial \varphi} & \text{für} \quad \varrho > \varrho_0 \\[2ex] \dfrac{\varkappa}{\varrho_0^2} + \dfrac{\varkappa_1}{\varrho_0^2} \dfrac{1}{k_F} \dfrac{\partial}{\partial z} \dfrac{\partial}{\partial \varphi} & \text{für} \quad \varrho \leq \varrho_0. \end{cases} \tag{22}$$

Mit diesem Störpotential nimmt die Einelektronen-SCHRÖDINGER-Gleichung für quasifreie Elektronen an der FERMI-Oberfläche die Form

$$\operatorname{div} \operatorname{grad} \psi + k_F^2 \psi = \frac{2m^*}{\hbar^2} E_d \psi \tag{23}$$

an. Wir werden sie in Abschnitt b weiterbehandeln.

b) Das Streuvermögen einer Schraubenversetzung für Elektronen an der FERMI-*Oberfläche.* Zur Bestimmung des durch den Störoperator E_d hervorgerufenen Streuvermögens einer Schraubenversetzung wenden wir die strenge Methode der Partialwellen an. Frühere Autoren[10, 11] benützten zur Behandlung ähnlicher Störpotentiale die zeitabhängige Störungsrechnung bzw. die damit äquivalente BORNsche Näherung erster

[10] MACKENZIE, J. K., u. E. H. SONDHEIMER: Phys. Rev. **77**, 264 (1950).

[11] HUNTER, S. C., u. F. R. N. NABARRO: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **220**, 542 (1953).

Ordnung. In dieser Näherung ergibt sich die Wahrscheinlichkeit für den Übergang eines Elektrons vom Zustand $\mathfrak{k}$ in den Zustand $\mathfrak{k}'$ unter der Wirkung des Störpotentials $V(\mathfrak{r})$ proportional zu

$$|V_{\mathfrak{k}\mathfrak{k}'}|^2 = |\int e^{-i\mathfrak{k}\mathfrak{r}}\, V(\mathfrak{r})\, e^{i\mathfrak{k}'\mathfrak{r}}\, d\tau|^2.$$

Im vorliegenden Falle, in dem wir die Dilatation Δ mit berücksichtigen, würde die Verwendung der BORNschen Näherung keine befriedigende Genauigkeit geben.

Wir suchen eine Lösung der Gl. (23), welche sich für große ϱ als Summe einer einfallenden ebenen Welle $e^{i\mathfrak{k}\mathfrak{r}}$ und einer gestreuten Welle ψ_{gestr} in der Form

$$\psi = e^{i\mathfrak{k}\mathfrak{r}} + \psi_{\text{gestr}} \tag{24}$$

mit

$$|\mathfrak{k}| = k_F \tag{25}$$

schreiben läßt. Da in der SCHRÖDINGER-Gleichung (23) die z-Koordinate nicht explizit auftritt, bleibt die z-Komponente des Ausbreitungsvektors (mit k_z bezeichnet) bei der Streuung unverändert. Wir machen deshalb den Ansatz

$$\psi = e^{ik_z z} \sum_{-\infty}^{+\infty} \mathsf{P}_n(\varrho)\, e^{in\varphi}. \tag{26}$$

Geht man damit in Gl. (23) ein, so erhält man für die $\mathsf{P}_n(\varrho)$ die Differentialgleichung

$$\frac{d^2 \mathsf{P}_n(\varrho)}{d\varrho^2} + \frac{1}{\varrho}\frac{d\mathsf{P}_n(\varrho)}{d\varrho} + \left[k_\varrho^2 - \frac{n^2}{\varrho^2}\right]\mathsf{P}_n = V(\varrho)\,\mathsf{P}_n \tag{27}$$

mit

$$V(\varrho) = \begin{cases} \dfrac{\varkappa}{\varrho^2} - \dfrac{\varkappa_1}{\varrho^2}\dfrac{k_z}{k_F}\, n & \varrho > \varrho_0 \\[2ex] \dfrac{\varkappa}{\varrho_0^2} - \dfrac{\varkappa_1}{\varrho_0^2}\dfrac{k_z}{k_F}\, n & \varrho \leqq \varrho_0 \end{cases} \tag{27a}$$

$$k_\varrho^2 = k_F^2 - k_z^2. \tag{27b}$$

Da das Störpotential für $\varrho \to \infty$ hinreichend schnell abklingt, kann man die Lösungen der Gl. (27) für große ϱ asymptotisch in der Form

$$\mathsf{P}_n(\varrho) \sim \sqrt{\frac{2}{\pi k_\varrho \varrho}} \cos\left(k_\varrho \varrho - \left(n + \frac{1}{2}\right)\frac{\pi}{2} + \eta_n\right) \tag{28}$$

schreiben, wobei die Phasenverschiebungen η_n an Hand der Gl. (27) zu bestimmen sind. Berücksichtigt man, daß alle eingestrahlten Elektronen beim vorliegenden Problem auch wieder ausgestrahlt werden müssen, so kann man unter Verwendung der (als reell angenommenen) Phasenkonstanten η_n das Verhalten von Gl. (26) für große ϱ asymptotisch in der Form

$$\psi \sim e^{ik_z z} \cdot \sum_{n=-\infty}^{+\infty} A_n \left[e^{i\eta_n} H_n^{(1)}(k_\varrho \varrho) + e^{-i\eta_n} H_n^{(2)}(k_\varrho \varrho)\right] e^{in\varphi} \tag{29}$$

darstellen, wobei $H^{(1)}$ und $H^{(2)}$ wie üblich HANKELsche Funktionen erster und zweiter Art bedeuten.

Da für eine ebene Welle

$$e^{i\mathfrak{k}\mathfrak{r}} \equiv e^{ik_z z} \cdot e^{ik_\varrho \varrho \cos\varphi} = e^{ik_z z} \sum_{-\infty}^{+\infty} i^n \left[H_n^{(1)}(k_\varrho \varrho) + H_n^{(2)}(k_\varrho \varrho)\right] e^{in\varphi} \tag{30}$$

gilt[12], erhält man für die gestreute Welle asymptotisch

$$\left.\begin{aligned} \psi_{\text{gestr}} \equiv \psi - e^{i\mathfrak{k}\mathfrak{r}} \sim e^{ik_z z} \sum_{-\infty}^{+\infty} {}_n e^{in\varphi} \Big[& H_n^{(1)}(k_\varrho \varrho)\left(A_n e^{i\eta_n} - \frac{i^n}{2}\right) + \\ & + H_n^{(2)}(k_\varrho \varrho)\left(A_n e^{-i\eta_n} - \frac{i^n}{2}\right)\Big]. \end{aligned}\right\} \tag{31}$$

Gl. (31) soll eine auslaufende Welle darstellen; es muß deshalb

$$A_n = \frac{i^n}{2} e^{i\eta_n} \tag{32}$$

gelten. Damit wird (wiederum asymptotisch für große ϱ)

$$\psi_{\text{gestr}} \sim e^{ik_z z} \sum_{-\infty}^{+\infty} {}_n \frac{i^n}{2} \left(e^{2i\eta_n} - 1\right) H_n^{(1)}(k_\varrho \varrho)\, e^{in\varphi} \sim e^{ik_z z} \cdot \frac{e^{ik_\varrho \varrho}}{\sqrt{\varrho}} \Phi(\varphi) \tag{33}$$

mit

$$\Phi(\varphi) = \frac{e^{-\frac{i\pi}{4}}}{\sqrt{2\pi k_\varrho}} \sum_{-\infty}^{+\infty} {}_n \left(e^{2i\eta_n} - 1\right) e^{in\varphi}. \tag{34}$$

Sind die Phasenkonstanten η_n für Elektronen an der FERMI-Oberfläche bekannt, so kann man $\Phi(\varphi)$ und damit auch, wie bei der Behandlung des elektrischen Widerstands in Teil IV, § 3b gezeigt werden wird, die Wahrscheinlichkeit $P(\mathfrak{k}, \mathfrak{k}')$ für den Übergang eines Elektrons aus dem Zustand $\mathfrak{k}$ in den Zustand $\mathfrak{k}'$ berechnen. Das vorliegende Streuproblem ist damit im wesentlichen auf die Ermittlung der η_n zurückgeführt.

c) Die Berechnung der Phasenverschiebungen η_n. Die Bestimmung der Phasenverschiebungen η_n kann im vorliegenden Falle wegen der speziellen Form des Störpotentials $V(\varrho)$ geschlossen, d.h. ohne numerische Integration der Gl. (27) erfolgen. Setzt man zunächst $\varrho_0 = 0$, so können in Gl. (27) das Zentrifugalglied n^2/ϱ^2 und das Störglied $V(\varrho)$ zusammengefaßt werden zu ν^2/ϱ^2 mit

$$\nu = +\sqrt{n^2 + \varkappa - \varkappa_1 n \xi} \tag{35}$$

$$\xi = k_z/k_F. \tag{35a}$$

[12] SOMMERFELD, A.: Vorlesungen über theoretische Physik, Bd. VI, S. 109. Leipzig 1947. In Gl. (30) ist das Koordinatensystem so gelegt, daß die Projektion von $\mathfrak{k}$ auf die x–y-Ebene in die x-Richtung fällt.

Durch Vergleich mit Gl. (28) ergibt sich im vorliegenden Fall die Phasenverschiebung

$$\eta_n^{(0)} = -\frac{\pi}{2}(\nu - |n|) \,. \tag{36}$$

Wir setzen

$$\eta_n = \eta_n^{(0)} - \alpha_n \,, \tag{37}$$

so daß α_n die Wirkung der inneren Abschneidung beschreibt. Die α_n können aus den Stetigkeitsbedingungen der ψ-Funktion an der Stelle ϱ_0 bestimmt werden und ergeben sich zu

$$\operatorname{tg} \alpha_n = \frac{\xi_2 J_\nu(\xi_1) J_n'(\xi_2) - \xi_1 J_\nu'(\xi_1) J_n(\xi_2)}{\xi_2 N_\nu(\xi_1) J_n'(\xi_2) - \xi_1 N_\nu'(\xi_1) J_n(\xi_2)} \tag{38}$$

mit

$$\xi_1 \equiv k_\varrho \varrho_0 = k_F \varrho_0 \sqrt{1 - \xi^2} \tag{38a}$$

und

$$\xi_2 = k_F \varrho_0 \sqrt{1 - \xi^2 - \varkappa + \varkappa_1 n \xi} \,. \tag{38b}$$

J_μ und N_μ bedeuten wie üblich BESSELsche und NEUMANNsche Funktionen; Striche geben Ableitungen nach dem Argument an. Die α_n sind Funktionen von $k_F \varrho_0$ und von k_z/k_F; da wir uns für Elektronen an der FERMI-Oberfläche interessieren, haben wir Gl. (27b) berücksichtigt. Durch die Gln. (36) bis (38) sind die Phasenverschiebungen an der FERMI-Oberfläche als Funktionen von k_z/k_F und $k_F \varrho_0$ bestimmt.

In dem uns interessierenden Bereich der Parameter ($0 \leq \varkappa \leq 1$, $0 \leq \varkappa_1 \leq 1$, $k_F \varrho_0$ von der Größenordnung Eins) geht man zur *zahlenmäßigen* Ermittlung der α_n am besten folgendermaßen vor: Für $n = 0$ liegt ν zwischen Null und Eins. Für eine Reihe derartiger ν-Werte sind die Funktionen $J_{\pm\nu}$ tabelliert[13]. Am bequemsten ist es, α_0 für diese speziellen ν-Werte ($\nu = 0, \frac{1}{4}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2}, \frac{2}{3}, \frac{3}{4}, 1$) numerisch zu berechnen und nötigenfalls zwischen diesen zu interpolieren (Fig. 5). Für $|n| = 1, 2, 3, \ldots$ sind die α_n klein gegen Eins. Dies erlaubt folgenden Kunstgriff*, der die mangels geeigneter Tabellen mühsame numerische Auswertung von Gl. (38) erspart: Man betrachtet den Fall $\varrho_0 \neq 0$ als Störung des Falles $\varrho_0 = 0$. Die Lösungen des ungestörten Problems sind dann die BESSELschen Funktionen ν-ter Ordnung $J_\nu(k_\varrho \varrho)$; das Störpotential ist nach Gl. (27a)

$$V_{\mathrm{st}}(\varrho) = \left\{ \begin{array}{ll} 0 & \varrho \geq \varrho_0 \\ \left(\varkappa - \varkappa_1 \dfrac{k_z}{k_F} n\right)\left(\dfrac{1}{\varrho_0^2} - \dfrac{1}{\varrho^2}\right) & \varrho < \varrho_0 \,. \end{array} \right\} \tag{39}$$

---

* Der Kunstgriff, einen besonders leicht in geschlossener Form zu behandelnden Teil des von den Versetzungen herrührenden Störpotentials abzutrennen und den Rest als „Störung" dieses Potentials mit der BORNschen Näherung zu behandeln, dürfte sich sicherlich auch noch bei anderen Problemen als wertvoll erweisen. Als Beispiel sei ein Potential genannt, bei dem einem rotationssymmetrischen Anteil, der mit der Partialwellenmethode behandelt werden kann, ein winkelabhängiger Anteil überlagert ist. Dieser Fall liegt bei einer Stufenversetzung vor, wenn die „nichtlinearen" Verzerrungen berücksichtigt werden.

[13] Tables of BESSEL Functions of fractional order, prepared by the Computation Laboratory of the National Applied Mathematics Laboratories National Bureau of Standards, Bd. I. New York: Columbia University Press 1948.

Die erste BORNsche Näherung, die für $|n| \geq 1$ anwendbar ist (für α_0 würde sie dem Betrage nach wesentlich zu große Werte ergeben), liefert:

$$\alpha_n = \frac{\pi}{2} \int_0^\infty V_{\mathrm{st}}(\varrho)\, J_\nu^2(k_\varrho \varrho)\, \varrho\, d\varrho = -\frac{\pi}{2}(\varkappa - \varkappa_1 \xi n) \int_0^{\varrho_0} \frac{1-\left(\frac{\varrho}{\varrho_0}\right)^2}{\varrho} J_\nu^2(k_\varrho \varrho)\, d\varrho. \tag{40}$$

Berücksichtigt man die Formel[14]

$$J_\nu^2(z) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-1)^m \left(\frac{z}{2}\right)^{2(m+\nu)} \Gamma(2\nu + 2m + 1)}{m!\,[\Gamma(\nu + m + 1)]^2\, \Gamma(2\nu + m + 1)}, \tag{41}$$

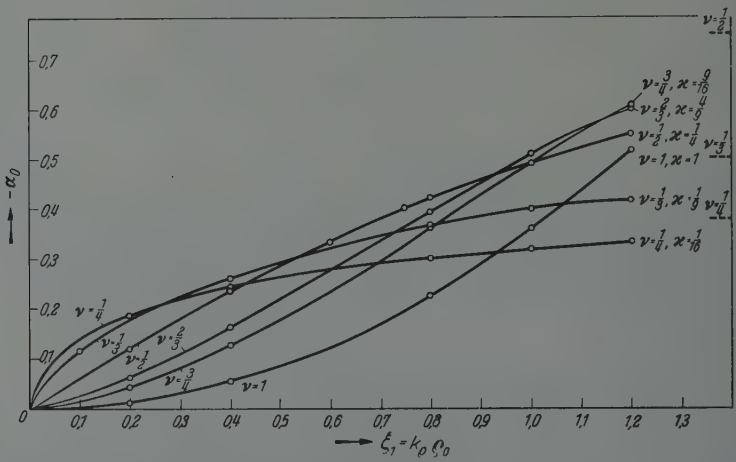


Fig. 5. Die Größe $\alpha_0 = \eta_0^{(0)} - \eta_0$ für verschiedene Parameterwerte $\nu = \sqrt{\varkappa}$ als Funktion von $\xi_1 = k_\varrho \cdot \varrho_0$ nach Gl. (38). Am rechten Rand der Figur sind die asymptotischen Werte von α_0 für $k_\varrho\, \varrho_0 \to \infty$ angegeben, die gleich $\eta_0^{(0)}$ sind

so ergibt sich für α_n die gut konvergente Reihe

$$\alpha_n = -\frac{\pi}{2}(\varkappa - \varkappa_1 \xi n) \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-1)^m \left(\frac{k_\varrho \varrho_0}{2}\right)^{2(m+\nu)} \Gamma(2\nu + 2m)}{m!\,\Gamma(\nu + m + 1)\,\Gamma(\nu + m + 2)\,\Gamma(2\nu + m + 1)}, \tag{42}$$

die eine bequeme Näherungsberechnung der $\alpha_n (|n| \geq 1)$ erlaubt.

Sind die Phasenkonstanten bekannt, so ist es einfach, die Änderungen der Eigenwerte des Metallelektronengases zu ermitteln. Die übliche Methode besteht darin, die ψ-Funktion der Randbedingung $\psi = 0$ für $\varrho = \varrho_\infty$ zu unterwerfen, wobei ϱ_∞ ein im Vergleich zur Ausdehnung der Störung sehr großer Radius ist. Wenn keine Störung vorhanden ist, so gilt [vgl. Gl. (26) und (28)]

$$k_\varrho^{(n,l)} \cdot \varrho_\infty - \left(n + \frac{1}{2}\right)\frac{\pi}{2} = \left(l + \frac{1}{2}\right)\frac{\pi}{2}; \tag{43a}$$

[14] ERDÉLYI, A., W. MAGNUS, F. OBERHETTINGER u. F. G. TRICOMI: Higher Transcendental Functions, Bd. 2, S. 11. New York: McGraw Hill 1953.

an die Stelle dieser Gleichung tritt, wenn das Störpotential „eingeschaltet" ist

$$[k_\varrho^{(n,l)} + \Delta k_\varrho^{(n,l)}]\,\varrho_\infty - \left(n + \frac{1}{2}\right)\frac{\pi}{2} + \eta_n = \left(l + \frac{1}{2}\right)\frac{\pi}{2}. \tag{43b}$$

Durch Differenzbildung erhält man

$$\Delta k_\varrho^{(n,l)} = -\eta_n/\varrho_\infty, \tag{44}$$

und daraus eine Änderung des Energieeigenwertes an der FERMI-Oberfläche

$$\varepsilon_{n,l,k_z} = \frac{\hbar^2}{2m^*}\left(k_z^2 + k_\varrho^{(n,l)\,2}\right) \tag{45a}$$

um

$$\Delta\varepsilon_{n,l,k_z} = -\frac{\hbar^2}{m^*}\,k_\varrho^{(n,l)}\,\frac{\eta_n}{\varrho_\infty}. \tag{45b}$$

Da für $n \neq 0$ nach dem vorher Gesagten $\eta_n \neq \eta_{-n}$ ist, wird durch eine Schraubenversetzung die Entartung der Zustände mit Drehimpulsquantenzahlen $+n$ und $-n$ aufgehoben. Entartet bleiben die Zustände $+n, +k_z$ und $-n, -k_z$ einerseits sowie $+n, -k_z$ und $-n, +k_z$ andererseits. Im ersten Fall umläuft das Elektron im klassischen Bild die Schraubenversetzung im gleichen Schraubungssinn wie die Netzebenen des Gitters, im zweiten Fall im entgegengesetzten.

d) FRIEDEL*sche Bedingung.* Die Überlegungen am Ende von Abschnitt c sollen nunmehr auf die Aufstellung der sog. FRIEDELschen Bedingung angewendet werden. Diese Bedingung, auch Ladungsbedingung genannt, wurde von FRIEDEL[15] bei der elektronentheoretischen Behandlung von Verunreinigungen in Metallen eingeführt. Sie geht davon aus, daß die mit einer einzelnen Gitterstörung verknüpfte Änderung der positiven (Ionen-)Ladung von einer gleich großen Änderung der negativen (Elektronen-)Ladung begleitet sein muß, da es in Metallen keine weitreichenden elektrischen Felder geben darf. FRIEDEL hat gezeigt, daß die Lage der FERMI-Oberfläche im $\mathfrak{k}$-Raum bei *freien* Elektronen durch die Störung nicht verändert wird, was mit Hilfe von Kernspinresonanz in einigen Fällen experimentell nachgewiesen werden konnte[16]. Wegen dieser Erhaltung der FERMI-Oberfläche ist die Zahl der aus der Umgebung der Störung verdrängten Elektronen gleich der Zahl der durch das Störpotential über die FERMI-Oberfläche hinweggeschobenen Zustände.

Die Zahl der über die FERMI-Kugel hinweggeschobenen Eigenwerte kann man [z.B. auf Grund von Gl. (45)] in den Phasenverschiebungen ausdrücken, die die Wellenfunktionen an der FERMI-Oberfläche infolge

[15] FRIEDEL, J.: Phil. Mag. **43**, 153 (1952).
[16] BLOEMBERGEN, N., u. T.J. ROWLAND: Acta met. **1**, 731 (1953).

der Streuung an der Störstelle erleiden. Aus dem Vorstehenden geht hervor, daß man dabei *nur* die Streuung freier Elektronen an Über- bzw. Unterschüssen positiver Ladung, d.h. an Kompressionen und Dilatationen, zu berücksichtigen hat, nicht jedoch jenen Anteil an der Streuung, der von der Änderung der effektiven Masse herrührt. Da letzterer bei der Berechnung des elektrischen Widerstandes mit in Rechnung gestellt werden muß, haben wir bei den bisherigen Rechnungen dieser Ziffer die von der Verzerrungsabhängigkeit der effektiven Masse herrührenden Glieder mit berücksichtigt. Bei der Erörterung der FRIEDELschen Summe in den restlichen Teilen dieser Arbeit hat man sie jedoch wegzulassen, also

$$\left.\begin{aligned} m_2 &= m_3 = \infty \\ \varkappa_1 &= 0 \\ \varkappa &= \frac{2}{3}\,\frac{k_F^2 b^2}{4\pi^2}\,K \end{aligned}\right\} \tag{46}$$

zu setzen. Unter η_n, $\eta_n^{(0)}$ und α_n werden wir von nun an die in dieser Weise spezialisierten Phasenkonstanten an der FERMI-Oberfläche $|\mathfrak{k}| = k_F$ verstehen. Es ist jetzt $\eta_n = \eta_{-n}$.

Die Zahl der in einer Schicht des $\mathfrak{k}$-Raumes zwischen k_z und $k_z + d k_z$ über die FERMI-Oberfläche verschobenen Eigenwerte ist für eine sich in z-Richtung erstreckende Schraubenversetzung der Länge L

$$d q_- = -\frac{2}{\pi} \sum_n \eta_n \frac{d k_z}{2\pi/L}. \tag{47}$$

Integriert man noch über die z-Richtung im $\mathfrak{k}$-Raum, so erhält man für die Anzahl Z_- der pro Längeneinheit der Versetzung verlagerten Eigenwerte bzw. Elektronen

$$Z_- = \frac{q_-}{L} = -\frac{1}{\pi^2} \int_{-k_F}^{+k_F} \sum_n \eta_n \, d k_z. \tag{48}$$

Da nach Gl. (35) und (36) η_n bei großen $|n|$ proportional zu $1/|n|$ ist, divergiert Gl. (48), wenn man die Summation von $-\infty$ bis $+\infty$ laufen läßt. Dies hat folgenden Grund: Die Störung der Ladungsverteilung durch eine einzelne Versetzung ist so weitreichend, daß man die Versetzung nicht mit einer Fläche (die im vorliegenden Fall zylindrisch zu sein hätte) umgeben kann, außerhalb der die Störung praktisch vollkommen abgeschirmt ist. Entsprechendes gilt für die von einer Versetzung hervorgerufene Dichteänderung, die ja nach Ziff. 3 ebenfalls divergiert, wenn man die Integration bis ins Unendliche erstreckt. In Wirklichkeit sorgt natürlich die Anwesenheit benachbarter, meist entgegengesetzt orientierter Versetzungen dafür, daß die Wirkung einer herausgegriffenen Versetzungslinie in hinreichend großen Abständen von

der Versetzung vernachlässigbar klein ist. Man hat also auch für die Berechnung der Elektronenstreuung das Störpotential bei einem Radius R (vgl. Ziff. 3) abzuschneiden*. Die Wirkung dieses Abschneidens auf die Phasenkonstanten kann man in einfacher Weise dadurch berücksichtigen, daß man η_n für alle jene Elektronen Null setzt, die (klassisch betrachtet) wegen zu großem Bahndrehimpuls nicht mehr in das abgeschnittene Störpotential eindringen können. Dies bedeutet, daß wir die Summation in Gl. (48) an den Stellen $n = \pm M \equiv \pm M(k_z)$ abzubrechen haben, für die

$$M^2(k_z)/R^2 = k_\varrho^2 = k_F^2 - k_z^2 \tag{49}$$

gilt. Da die Konstanten α_n mit wachsendem n rasch abnehmen, kann man die Summe in Gl. (48) in guter Näherung folgendermaßen schreiben:

$$\sum_n \eta_n = \sum_{n=-M}^{n=+M} \eta_n^{(0)} - \sum_{n=-\infty}^{n=+\infty} \alpha_n(\xi). \tag{50}$$

Da $R \gg b$ und damit $M \gg 1$ ist, interessiert bei der Summe über $\eta_n^{(0)}$ nur das Verhalten für große M. Eine nähere Untersuchung im Anhang ergibt, daß asymptotisch

$$\sum_{n=-M}^{n=+M} \eta_n^{(0)} = -\pi\left[S(M+1,\varkappa) - \frac{\sqrt{\varkappa}}{2}\right] \sim -\frac{\pi}{2}\varkappa \log M - \pi \mathfrak{R}(\infty,\varkappa) \tag{51}$$

gilt, wobei der „Rest für unendlich großes M" durch

$$\mathfrak{R}(\infty,\varkappa) = \frac{\sqrt{\varkappa}}{2} + \sqrt{1+\varkappa} - 1 + \varkappa P(\varkappa) \tag{52}$$

mit $P(\varkappa)$ nach Gl. (A.22) gegeben ist. Setzt man Gl. (50) und (51) in Gl. (48) ein, so erhält man nach teilweiser Ausführung der Integration über k_z

$$Z_- = \frac{\varkappa k_F}{\pi}[\log(2R k_F) - 1] + \frac{2k_F}{\pi}\mathfrak{R}(\infty,\varkappa) + \frac{k_F}{\pi^2}\int_{-1}^{+1} \sum_{n=-\infty}^{n=+\infty} \alpha_n(\xi)\, d\xi. \tag{53}$$

Ist n_0 die Zahl der Leitfähigkeitselektronen pro Volumeneinheit — bei einwertigen Metallen also auch die Zahl der Atome pro Volumeneinheit —, so gilt für die pro Längeneinheit der Schraubenversetzung entfernte positive Ladung gemäß Gl. (16)

$$Z_+ = \frac{K b^2}{2\pi} \cdot n_0 \cdot \left(\log\frac{R}{\varrho_0} + \frac{1}{2}\right). \tag{54}$$

---

* Für die Berechnung des Widerstandes ist die äußere Abschneidung belanglos, da dort die *Differenz* aufeinanderfolgender Phasenkonstanten η_n maßgebend ist, die für $n \to \infty$ genügend stark gegen null geht.

Wegen $\varkappa = k_F^2 b^2 K/6\pi^2$ [Gl. (46)] und $n_0 = k_F^3/3\pi^2$ sind die vom äußeren Abschneideradius R abhängenden Glieder in den Gl. (53) und Gl. (54) dieselben und heben sich in der Ladungsbedingung weg. Die FRIEDELsche Bedingung reduziert sich in diesem Falle auf

$$Z_- - Z_+ \equiv \frac{k_F}{\pi}\left[\varkappa \log(2k_F\varrho_0) + 2\Re(\infty,\varkappa) + \frac{1}{\pi}\int_{-1}^{+1}\sum_{n=-\infty}^{n=+\infty}\alpha_n(\xi)\,d\xi - \frac{3\varkappa}{2}\right] = 0. \quad (55)$$

Gl. (55) ist natürlich nicht identisch in ϱ_0 und $\varkappa$, sondern nur für einen bestimmten, durch Gl. (55) definierten Zusammenhang zwischen diesen beiden Größen erfüllt. Wäre zu der durch Gl. (15) gegebenen Dilatation das Deformationspotential, das ja die Wirkung der Abschirmung mit berücksichtigen soll, vollkommen richtig angesetzt worden, so müßte die FRIEDELsche Bedingung identisch erfüllt sein. Der verwendete Ansatz für das Deformationspotential ist jedoch nur für Störpotentiale streng richtig, welche örtlich hinreichend langsam variieren. Diese Bedingung ist im vorliegenden Fall für $\varrho \gg b$ erfüllt. Aus diesem Grunde haben sich in der FRIEDELschen Summe die Glieder mit R weggehoben. Es überrascht jedoch nicht, daß dies für die R-unabhängigen Glieder, die die Beiträge für $\varrho \lesssim b$ enthalten, nicht der Fall ist*. Es wäre konsequent, den Ansatz für das Störpotential in diesem Bereich so zu verbessern (z. B. durch Einführung eines verfügbaren Parameters), daß die FRIEDELsche Bedingung erfüllt wird. Da dies mit einem sehr großen Aufwand verbunden wäre, begnügen wir uns damit, die Abweichungen von Gl. (55), die sich in dem uns interessierenden Bereich als ziemlich klein erweisen werden, numerisch etwas näher zu untersuchen.

Die größte Mühe hierbei macht die Berechnung der Glieder mit α_n. α_0 wurde, wie in Abschnitt c angegeben, für verschiedene Werte von ν und $\xi_1 = k_\varrho \varrho_0$ numerisch berechnet. Die Integration über ξ wurde mit Hilfe von dreikonstantigen Interpolationsformeln, die α_0 in dem in Fig. 5 angegebenen Bereich gut wiedergaben und insbesondere das Verhalten in der Umgebung von $\xi = 0$ und $\xi = 1$ berücksichtigten, durchgeführt.

Aus Gl. (42) leitet man in dem uns hier allein interessierenden Fall $\varkappa_1 = 0$ leicht die Gleichung

$$\int_{-1}^{+1}\alpha_n(\xi)\,d\xi = -\frac{\pi}{2}\varkappa\sum_{m=0}^{\infty}\frac{(-1)^m}{2\cdot m!}\cdot\frac{(k_F\varrho_0)^{2(m+\nu)}}{(m+\nu)\cdot(m+\nu+\frac{1}{2})(m+\nu+1)\,\Gamma(2\nu+m+1)} \quad (56)$$

ab. Da $\varkappa < 1$ ist, sind für $|n| \geqq 1$ ν und n nur wenig voneinander verschieden, so daß man eine Potenzreihenentwicklung nach Potenzen von

$$\nu' \equiv \nu - n = \frac{1}{2}\frac{\varkappa}{n} - \frac{1}{8}\frac{\varkappa^2}{n^3} + \frac{1}{16}\frac{\varkappa^3}{n^5} - \cdots + \cdots \quad (57)$$

* In diesem Bereich machen sich auch die in Ziff. 4a besprochenen Vernachlässigungen der Glieder mit ϱ^{-4} im Deformationspotential bemerkbar.

vornehmen kann. Durch Umordnen kann man daraus eine Reihenentwicklung nach Potenzen von $\varkappa$ ableiten, von der wir jedoch nur die Glieder mit $\varkappa^1$ und $\varkappa^2$ explizit angeben werden.

Bei den Gliedern erster Ordnung (mit $\alpha_n^{(1)}$ bezeichnet) kann man die Summation über n mit Hilfe der Formel

$$\sum_{n=-\infty}^{n=+\infty} J_n^2(z) = 1 \tag{58}$$

durchführen. Man findet

$$\left.\begin{aligned}\sum_{n=\pm 1}^{\pm\infty} \int_{-1}^{+1} \alpha_n^{(1)}(\xi)\, d\xi &= \pi \sum_{n=1}^{\infty} \int_{-1}^{+1}\int_{0}^{\infty} V_{\mathrm{st}}(\varrho)\, J_n^2(k_\varrho\, \varrho)\, \varrho\, d\varrho\, d\xi \\ &= \frac{\pi}{2} \int_{-1}^{+1}\int_{0}^{\infty} V_{\mathrm{st}}(\varrho)\,[1 - J_0^2(k_\varrho\, \varrho)]\, \varrho\, d\varrho\, d\xi \\ &= \frac{\pi}{2}\varkappa \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-1)^m\,(k_F\,\varrho_0)^{2m}}{m!\cdot m!\cdot m\cdot(m+1)\,(2m+1)}\,.\end{aligned}\right\} \tag{59}$$

Für die Glieder zweiter Ordnung in $\varkappa$ (mit $\alpha_n^{(2)}$ bezeichnet) ergibt sich mit

$$\psi(z) = \frac{d}{dz}\log \Gamma(z)$$

$$\left.\begin{aligned}&\sum_{n=\pm 1}^{\pm\infty} \int_{-1}^{+1} \alpha_n^{(2)}(\xi)\, d\xi \\ &= -\pi\varkappa^2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-1)^m\,(k_F\,\varrho_0)^{2m+2n}}{m!\,(m+2n)!\,(m+n)\,(m+n+1)\,(2m+2n+1)} \times \\ &\times\left\{\log(k_F\,\varrho_0) - \psi(m+2n+1) - \frac{1}{2}\,\frac{6(m+n)^2+6(m+n)+1}{(m+n)\,(m+n+1)\,(2m+2n+1)}\right\}.\end{aligned}\right\} \tag{60}$$

In dem vor allem interessierenden Bereich* $k_F\varrho_0 \approx 1$ hat der Ausdruck Gl. (60) das entgegengesetzte Vorzeichen von Gl. (59) [die rechte Seite von Gl. (59) ist negativ, diejenige von Gl. (60) positiv]. Er ist dem Betrage nach etwa um den Faktor $\varkappa/2$ kleiner als Gl. (59).

In Fig. 6 ist (in geeigneter Normierung) die linke Seite von Gl. (59) sowie $b(Z_- - Z_+)$ für ein einwertiges kubisch-flächenzentriertes Metall nach Gl. (55) mit $\alpha_n^{(1)}$ statt α_n (für $|n| \geqq 1$) aufgetragen. Wie man leicht sieht, ist der Beitrag der $\alpha_n^{(2)}$ zu $b(Z_- - Z_+)$ für den uns praktisch interessierenden Bereich $0 < \varkappa < \frac{1}{4}$ so gering, daß wir ihn in Fig. 6 mit Recht vernachlässigen konnten. Eher spielen die infolge der Verwendung der Bornschen Näherung für $\alpha_n\,(n \neq 0)$ anzubringenden Korrekturen eine Rolle. Ihre Berücksichtigung würde die Abweichungen von der Friedelschen Bedingung ein wenig verringern.

Nach den Ausführungen von Ziff. 2 und 3 ist für Kupfer $\varkappa \approx 0{,}2$ und $bZ_+ \approx 1{,}5$. Der infolge der Ungenauigkeit des verwendeten Potentials

* Bei einwertigen flächenzentriert-kubischen Metallen ist $k_F b = \frac{(12\pi^2)^{\frac{1}{3}}}{\sqrt{2}} = 3{,}472$ und (für $\varrho_0 = b/3$) $k_F\varrho_0 = 1{,}157$.

auftretende Überschuß der abgestoßenen negativen Ladung über die verdrängte positive Ladung beträgt bei Kupfer also höchstens 10% der Gesamtladung und ist bei den Alkalimetallen, bei denen $\varkappa$ sicher kleiner als bei den Edelmetallen ist, noch geringer.

Das positive Vorzeichen von $b(Z_- - Z_+)$ zeigt, daß die η_n dem Betrag nach etwas zu groß sind; das selbstkonsistente Störpotential — das die

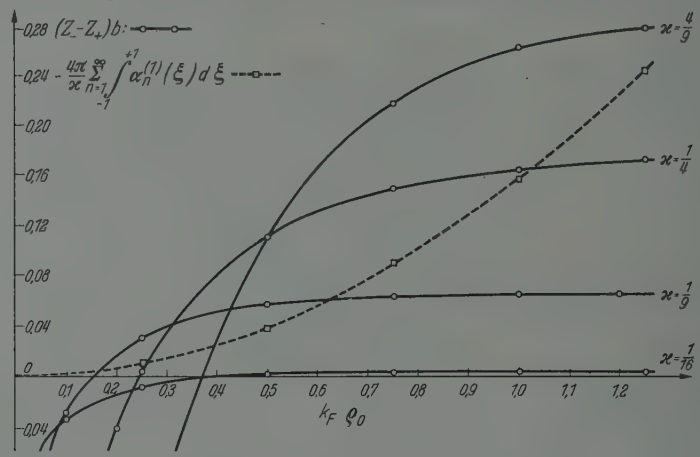


Fig. 6. Ausgezogene Kurven: Überschuß der verdrängten negativen über die verdrängte positive Ladung (in Elementarladungen ausgedrückt) für eine Schraubenversetzung der Länge b in einem einwertigen kubisch flächenzentrierten Metall als Funktion von $k_F\varrho_0$ für verschiedene Parameter $\varkappa$ nach Gl. (55). Gestrichelte Kurve: $-\frac{4\pi}{\varkappa}\sum_{n=1}^{\infty}\int_{-1}^{+1}\alpha_n^{(1)}(\xi)\,d\xi$ (Glieder erster Ordnung in der Entwicklung von α_n in Potenzen von $\varkappa$) als Funktion von $k_F\varrho_0$ nach Gl. (59). (1. BORNsche Näherung)

FRIEDELsche Bedingung exakt erfüllen muß — würde also etwas schwächer sein als das hier verwendete Potential. Die in der vorliegenden Arbeit errechneten Phasenkonstanten η_n werden später als Grundlage einer Berechnung der durch Schraubenversetzungen hervorgerufenen Widerstandsänderung dienen. Man darf wohl annehmen, daß die Genauigkeit der Widerstandsberechnung vergleichbar ist mit der Genauigkeit des Störpotentials, wie sie in der Abweichung der FRIEDEL-Summe vom Sollwert zum Ausdruck kommt.

Mathematischer Anhang

Ergänzung zur FRIEDEL*schen Bedingung bei Schraubenversetzungen*

Bei der Berechnung der FRIEDELschen Summe bei einer Schraubenversetzung tritt die Aufgabe auf, die Summe

$$S(m,\varkappa) = -\frac{2}{\pi}\sum_{n=0}^{n=m-1}\eta_n^{(0)}(\varkappa) \tag{A.1}$$

mit

$$\eta_n^{(0)}(\varkappa) = -\frac{\pi}{2}\left(\sqrt{n^2+\varkappa}-n\right) \tag{A.2}$$

für großes (jedoch *nicht* unendlich großes) m auszuwerten. Mit einem schon früher[17] angegebenen Kunstgriff wird die Summe Gl. (A.1) in ein bestimmtes Integral verwandelt und dieses dann mit Hilfe einer asymptotischen Entwicklung für große m ausgewertet. Der erwähnte Kunstgriff besteht darin, $\eta_n^{(0)}(\varkappa)$ als LAPLACE-Integral in der Form

$$-\frac{2}{\pi}\eta_n^{(0)}(\varkappa) = \int_0^\infty f(\varkappa, t)\, e^{-nt} \tag{A.3}$$

darzustellen, woraus sich durch Vertauschung von Summation und Integration

$$S(m, \varkappa) = \int_0^\infty f(\varkappa, t)\, \frac{1 - e^{-mt}}{1 - e^{-t}}\, dt. \tag{A.4}$$

ergibt.

Aus dem Spezialfall $\nu = 1$ der bekannten Formel

$$\int_0^\infty e^{-at} J_\nu(bt)\, \frac{dt}{t} = \frac{\left(\sqrt{a^2 + b^2} - a\right)^\nu}{\nu\, b^\nu} \tag{A.5}$$

findet man

$$f(\varkappa, t) = \sqrt{\varkappa}\, \frac{J_1\left(\sqrt{\varkappa}\, t\right)}{t}. \tag{A.6}$$

Benützt man die durch Integration nach t leicht zu verifizierende Formel

$$\sqrt{\varkappa}\, J_1\left(\sqrt{\varkappa}\, t\right) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\sqrt{\varkappa}} \frac{\xi \sin \xi t}{\sqrt{\varkappa - \xi^2}}\, d\xi \tag{A.7}$$

und vertauscht in Gl. (A.4) die Reihenfolge der beiden Integrationen, so erhält man

$$S(m, \varkappa) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\sqrt{\varkappa}} \frac{\xi}{\sqrt{\varkappa - \xi^2}} \int_0^\infty \frac{1 - e^{-mt}}{1 - e^{-t}} \sin \xi t\, \frac{dt}{t}\, d\xi. \tag{A.8}$$

Mit Hilfe des sog. PLANAschen Integrals für den natürlichen Logarithmus der Fakultätsfunktion[18]

$$\log z! = \int_0^\infty \left[\frac{1 - e^{-tz}}{1 - e^{t}} + z\, e^{-t}\right] \frac{dt}{t} \tag{A.9}$$

definieren wir die Funktion

$$F(x, y) \equiv \int_0^\infty \left[y\, e^{-t} - \frac{e^{-t(x+1)}}{1 - e^{-t}} \sin y t\right] \frac{dt}{t} = \frac{1}{2i} \log \left[\frac{(x + i\, y)!}{(x - i\, y)!}\right]. \tag{A.10}$$

Mit Hilfe dieser Funktion kann man die Integration über t in Gl. (A.8) folgendermaßen ausführen:

$$\int_0^\infty \frac{1 - e^{-mt}}{1 - e^{-t}} \cdot \sin \xi t \cdot \frac{dt}{t} = F(m - 1, \xi) - F(-1, \xi). \tag{A.11}$$

[17] SEEGER, A.: Diss. T. H. Stuttgart 1951.

[18] Wegen dieser und weiterer Formeln über die Fakultätsfunktion sehe man LÖSCH, F., u. F. SCHOBLIK: Die Fakultät. Leipzig: Teubner 1951.

Bei der Integration über ξ ist es zweckmäßig, die beiden Glieder auf der rechten Seite von Gl. (A.11) getrennt zu behandeln. Beim zweiten Glied kann man mit Vorteil davon Gebrauch machen, daß $\varkappa$ positiv und im allgemeinen kleiner als 1 ist. Durch Anwendung der Formeln

$$\log(z-1)! = \log z! - \log z \tag{A.12}$$

$$\log z! = \frac{1}{2}\log\frac{\pi z}{\sin \pi z} - \frac{1}{2}\log\frac{1+z}{1-z} - \sum_{n=0}^{\infty}\frac{s_{2n+1}-1}{2n+1}z^{2n+1} \tag{A.13}$$

mit:

$$\left.\begin{aligned} &s_1 = C = 0{,}5772\ldots \text{ (EULER-MASCHERONIsche Konstante)} \\ &s_n = \zeta(n) \text{ für } n = 2, 3, 4 \ldots, \end{aligned}\right\} \tag{A.14}$$

wo $\zeta(z) = \sum_{m=1}^{\infty}\frac{1}{m^z}$ die RIEMANNsche Zeta-Funktion ist, erhält man die bis einschließlich $\xi = 1$ konvergente Entwicklung

$$F(-1,\xi) = -\frac{\pi}{2} - \operatorname{arctg}\xi - \sum_{n=0}^{\infty}(-1)^n\frac{s_{2n+1}-1}{2n+1}\xi^{2n+1}. \tag{A.15}$$

Gliedweise Integration gibt

$$\left.\begin{aligned} &-\frac{2}{\pi}\int_0^{\sqrt{\varkappa}}\frac{\xi}{\sqrt{\varkappa-\xi^2}}F(-1,\xi)\,d\xi \\ &= \sqrt{\varkappa}\left\{\int_0^1\frac{\eta}{\sqrt{1-\eta^2}}\,d\eta + \frac{2}{\pi}\int_0^1 \operatorname{arc\,tg}(\sqrt{\varkappa}\eta)\frac{\eta\,d\eta}{\sqrt{1-\eta^2}}\right\} + \\ &\quad + \frac{2}{\pi}\sum_{n=0}^{\infty}(-1)^n\frac{s_{2n+1}-1}{2n+1}\int_0^1\frac{\eta^{2n+2}}{\sqrt{1-\eta^2}}\,d\eta\cdot\varkappa^{n+1} \\ &= \sqrt{\varkappa} + \sqrt{1+\varkappa} - 1 + \varkappa\sum_{n=0}^{\infty}\frac{1\cdot 3\cdot 5\ldots(2n+1)}{(n+1)!\;2^{n+1}}(-1)^n\frac{s_{2n+1}-1}{2n+1}\varkappa^n. \end{aligned}\right\} \tag{A.16}$$

Bei der Integration über das Glied mit $F(m-1,\xi)$ darf man, da $m \gg 1$ ist, von der STIRLINGschen Formel

$$\log z! = \left(z+\frac{1}{2}\right)\log z - z + \log\sqrt{2\pi} + \sum_{l=1}^{n}\frac{B_{2l}}{(2l-1)\cdot 2l\cdot z^{2l-1}} + O\left(\frac{1}{|z|^{2n}}\right). \tag{A.17}$$

Gebrauch machen, in der B_m die sog. BERNOULLIschen Zahlen bedeuten ($B_2 = \frac{1}{6}$, $B_4 = \frac{1}{30}$ usw.). Vernachlässigt man in Gl. (A.17) die Glieder mit negativen Potenzen von z, so findet man

$$\left.\begin{aligned} F(x,y) \equiv \frac{\log(x+iy)! - \log(x-iy)!}{2i} = -y + \\ + \left(x+\frac{1}{2}\right)\operatorname{arctg}\frac{y}{x} + \frac{y}{2}\log(x^2+y^2) \end{aligned}\right\} \tag{A.18}$$

oder bis auf Glieder in m^{-2}

$$F(m-1,\xi) = \xi\left(\log m - \frac{1}{2m}\right). \tag{A.19}$$

Auf diese Weise ergibt sich für große m

$$\frac{2}{\pi}\int_0^{\sqrt{\varkappa}} \frac{\xi}{\sqrt{\varkappa-\xi^2}} F(m-1,\xi)\,d\xi = \frac{\varkappa}{2}\left(\log m - \frac{1}{2m}\right). \tag{A.20}$$

Faßt man die Gln. (A.8), (A.16) mit (A.20) zusammen, so bekommt man schließlich das für $m \gg 1$ und für $-1 < \varkappa \leq 1$ gültige Ergebnis

$$S(m,\varkappa) = \frac{\varkappa}{2}\left(\log m - \frac{1}{2m}\right) + \sqrt{\varkappa} + \sqrt{1+\varkappa} - 1 + \varkappa P(\varkappa) \tag{A.21}$$

mit

$$P(\varkappa) = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n C_{2n+1} \frac{1\cdot 3\cdot 5\ldots(2n+1)}{(n+1)!\;2^{n+1}} \varkappa^n. \tag{A.22}$$

Die Koeffizienten

$$\begin{aligned} C_1 &= -0{,}422\,784 \\ C_3 &= 0{,}067\,353 \\ C_5 &= 0{,}007\,386 \\ C_7 &= 0{,}001\,193 \\ C_9 &= 0{,}000\,233 \\ C_{11} &= 0{,}000\,045 \end{aligned}$$

sind in den Tafeln von JAHNKE-EMDE[19] aufgeführt; weitere Koeffizienten können bei Bedarf nach der für $n \geq 1$ gültigen Formel

$$C_{2n+1} = \frac{\zeta(2n+1) - 1}{2n+1} \tag{A.23}$$

berechnet werden. Durch numerische Rechnung findet man

$$P(1) = -0{,}2351.$$

Während der vorstehenden Rechnungen wurden wiederholt Grenzübergänge ohne weitere Begründung vertauscht. Statt die Berechtigung hierfür bei jedem einzelnen Schritt zu untersuchen, haben wir stichprobenartig die Funktion $S(m,\varkappa)$ für gewisse Wertepaare, z. B. $m = 16$, $\varkappa = \frac{1}{4}$, durch numerische Summierung der Reihe Gl. (A.1) berechnet und im Rahmen der durch die vernachlässigten Glieder bestimmten Genauigkeit vollständige Übereinstimmung mit Gl. (A.21) gefunden.

[19] JAHNKE, E., u. F. EMDE: Tafeln höherer Funktionen, 5. Aufl., S. 10. Leipzig 1952.

Zeitschrift für Physik, Bd. 146, S. 242—268 (1956)

Aus dem Max-Planck-Institut für Metallforschung Stuttgart, und dem Institut für Theoretische und Angewandte Physik der Technischen Hochschule Stuttgart

Elektronentheoretische Untersuchungen über Fehlstellen in Metallen

IV. Der elektrische Widerstand von Versetzungen *, **

Von

ALFRED SEEGER und HEINZ STEHLE ***

(Eingegangen am 2. Juli 1956)

Es wird zunächst ein Überblick über die wichtigsten theoretischen und experimentellen Gesichtspunkte für die Ermittlung des elektrischen Widerstands von Versetzungen in Metallen gegeben. Ausführlich behandelt werden Schraubenversetzungen, die auf die Leitungselektronen einwertiger Metalle durch ein in guter Näherung rotationssymmetrisches Störpotential wirken, welches in Teil III im Einzelnen besprochen wurde. Der von einem derartigen Störpotential hervorgerufene elektrische Widerstand wird in allgemeiner Form mit Hilfe der Partialwellenmethode berechnet, und zwar für tiefe Temperaturen (d.h. vernachlässigbare thermische Streuung) und für hohe Temperaturen (d.h. überwiegende thermische Streuung). Es zeigt sich, daß die MATHIESSENsche Regel nicht erfüllt ist. Beim Vergleich mit experimentellen Ergebnissen, der sich auch auf den in III behandelten Einfluß der Versetzungen auf die Kristalldichte erstreckt, ergibt sich bei der Dichteänderung gute Übereinstimmung, während sich der theoretische Wert für den elektrischen Widerstand einer Versetzung in Kupfer als wesentlich zu klein erweist. Diese Diskrepanz wird auf die vernachlässigte Streuung der Elektronen durch Stapelfehler zurückgeführt. Eine vorläufige Diskussion des elektrischen Widerstands von Stapelfehlern und der dabei zu erwartenden Besonderheiten (starke Abweichungen von der MATHIESSENschen Regel) wird in einem Anhang gegeben.

1. Einleitung und Überblick über die theoretischen Ergebnisse

Schon seit langem spielt die Messung des elektrischen Widerstands verformter Metalle, die verhältnismäßig bequem durchzuführen ist, in der Metallforschung eine große Rolle. Von besonders gelagerten Fällen bei Legierungen abgesehen, beobachtet man eine *Vergrößerung* des elek-

---

* Im Auszug von A. SEEGER vorgetragen auf der Diskussionstagung über Elektronentheorie der Metalle, Stuttgart, 5. u. 6. April 1956.

** Frühere Mitteilungen: SEEGER, A.: Z. Physik **144**, 637 (1956) (als I zitiert). — SEEGER, A., u. H. BROSS: Z. Physik **145**, 161 (1956) (als II zitiert). — STEHLE, H., u. A. SEEGER: Z. Physik **146**, 217 (1956) (als III zitiert). Auf die vorliegende Arbeit, in der wir die gleichen Bezeichnungen wie in III verwenden, wird gelegentlich als IV verwiesen.

*** Zur Zeit Forschungslaboratorium der Siemens-Schuckert-Werke, Erlangen.

trischen Widerstands durch *Kaltverformung*[1]. Diese Vergrößerung wird durch die zusätzliche Streuung hervorgerufen, welche die Leitungselektronen an den während der Verformung entstandenen Störungen des Kristallgitters erfahren. Sieht man von Orientierungseffekten ab, so ist diese Streuung im wesentlichen der Zahl der Fehlstellen proportional. Es liegt daher nahe, die Erhöhung des elektrischen Widerstands zur Bestimmung der *Anzahl* der während der plastischen Verformung entstandenen Fehlstellen zu verwenden.

Der Durchführung dieses Gedankens stehen zunächst zwei Schwierigkeiten entgegen. Zur Widerstandserhöhung verformter Metalle tragen nicht nur Versetzungen (die ganz überwiegend für die Änderung der mechanischen Eigenschaften verantwortlich sind), sondern auch Leerstellen und Zwischengitteratome bei. Die relativen Anteile dieser Fehlstellen variieren natürlich mit den Verformungsbedingungen sowie auch von Material zu Material. Man muß also eine Möglichkeit haben, die verschiedenen Beiträge zum elektrischen Widerstand voneinander zu trennen. Weiterhin bedarf es zur Ermittlung der Fehlstellenzahl einer Kenntnis von Eichwerten, z.B. des Zusatzwiderstands pro Leerstelle, pro Zwischengitteratom oder pro Längeneinheit der Versetzungslinien.

Zur Trennung der Wirkungen der verschiedenen Fehlstellentypen sind einerseits gewisse theoretische Kenntnisse über deren Eigenschaften, andererseits Experimente notwendig, die in Verbindung mit der Theorie eine Unterscheidung der verschiedenen Fehlstellentypen gestatten. Am aufschlußreichsten sind Experimente, bei denen mehrere Eigenschaften an gleichen oder vergleichbaren Proben untersucht werden. Eine Reihe von derartigen Untersuchungen an reinen *kubisch-flächenzentrierten Metallen*, insbesondere an Cu und Ni, wird in Ziff. 2 und 4 besprochen*.

Über den Einfluß der Versetzungen auf die elektrische Leitfähigkeit von Metallen liegt eine ganze Anzahl von *theoretischen* Arbeiten vor. Wir werden unsere Diskussion an die neueste und ausführlichste Arbeit, die von HUNTER und NABARRO[2] stammt und eine Besprechung und Würdigung früherer Arbeiten enthält, anschließen. HUNTER und NABARRO benützen zur Berechnung der Streuung der Elektronen an Versetzungen

---

* Die an α-Messing, also einer *kubisch-flächenzentrierten Legierung* vorliegenden, z. T. auf G. SACHS und Mitarbeiter zurückgehenden ausführlichen Experimente geben ein von den Verhältnissen bei reinen Metallen ziemlich verschiedenes Bild. Wie an anderer Stelle ausgeführt werden soll, läßt es sich jedoch ebenfalls auf Grund der in dieser Arbeit vertretenen Anschauungen verstehen, wenn man zusätzlich die Nahordnungsvorgänge mit in Rechnung stellt, deren Einfluß vor allem bei der elektrischen Leitfähigkeit ganz entscheidend ist.

[1] Wegen einer zusammenfassenden Darstellung der hierüber vorliegenden experimentellen Ergebnisse s. BROOM, T.: Adv. Phys. **3**, 26 (1954).

[2] HUNTER, S. C., u. F. R. N. NABARRO: Proc. Roy Soc. Lond., Ser. A **220**, 542 (1953).

die von BARDEEN und SHOCKLEY[3] eingeführte Methode der Deformationspotentiale, in der die *Verschiebungen* der Atome nicht explizit auftreten. Dies ist wegen der Vieldeutigkeit bzw. Unstetigkeit des Verschiebungsfeldes von Versetzungen ein ganz wesentlicher Vorteil, weshalb wir diese Methode in III ebenfalls angewendet haben.

Behandelt man die Leitungselektronen als *frei*, so ergeben zwar Stufenversetzungen, nicht aber Schraubenversetzungen in einem isotropen Medium, das der linearen Elastizitätstheorie gehorcht, einen elektrischen Widerstand. Dies rührt davon her, daß freie Elektronen nur an Kompressionen oder Dilatationen bzw. an den damit verbundenen Ladungsverlagerungen, nicht aber an reinen Scherungen gestreut werden. Behandelt man die Leitungselektronen wie HUNTER und NABARRO als „quasifrei", berücksichtigt also die Änderung der effektiven Masse infolge von Verzerrungen des Kristallgitters, so ergeben auch Schraubenversetzungen, deren elastizitätstheoretisch ermitteltes Spannungsfeld keinen hydrostatischen Anteil besitzt, einen Zusatzwiderstand. Obwohl der hierfür entwickelte allgemeine Formalismus sicher sehr brauchbar ist, geben die numerischen Rechnungen von HUNTER und NABARRO wegen des dabei benützten sehr groben Ansatzes für das Gitterpotential Ergebnisse, die höchstens größenordnungsmäßig richtig sind*.

In der vorliegenden Arbeit stellen wir von vornherein die in III ausführlich behandelten „nichtlinearen" Verzerrungen mit in Rechnung. Dadurch verschwindet die Sonderstellung der Schraubenversetzungen. Ihr Deformationspotential, das in guter Näherung als rotationssymmetrisch angesehen werden kann, wurde in III, Ziff. 4 angegeben. Es erlaubt eine *strenge Lösung der Einelektronen-Schrödinger-Gleichung*, wovon wir bei der Berechnung des elektrischen Widerstands in Ziff. 3 ausführlich Gebrauch machen werden. Gegenüber früheren Arbeiten, die sich durchweg mit der BORNschen Näherung bzw. mit der damit äquivalenten Störungsrechnung 1. Näherung begnügten, stellt dies einen wesentlichen Fortschritt dar. Bei Stufenversetzungen ist eine strenge Lösung nicht möglich; wie in Ziff. 3f skizziert werden wird, kann man die in der vorliegenden Arbeit entwickelte Methode in diesem Fall durch ein Näherungsverfahren ergänzen.

Die verwendete Lösungsmethode gestattet erstmalig eine quantitative Diskussion der innerhalb des üblichen Rahmens der Leitfähigkeitstheorie von den Versetzungen hervorgerufenen Abweichungen von der MATHIESSENschen Regel und zwar durch getrennte Berechnungen des elektrischen Widerstands bei „tiefen" (Ziff. 3b) und bei „hohen"

* Man sieht dies z. B. daran, daß HUNTER und NABARRO für die effektive Masse der Leitungselektronen in Kupfer $m^* = 0{,}53$ m finden, während der experimentelle Wert $m^* = 1{,}45$ m ist ($m =$ Elektronenmasse).

[3] BARDEEN, J., u. W. SHOCKLEY: Phys. Rev. **80**, 72 (1950).

Temperaturen* (Ziff. 3c). Während nach der Theorie bei isotrop streuenden Störstellen, wie Leerstellen und Zwischengitteratomen, keine Abweichungen von der MATHIESSENschen Regel auftreten sollen, hat man bei den anisotrop streuenden Versetzungen, besonders wenn sie in Halbversetzungen aufgespalten sind und ein breites Stapelfehlerband enthalten, starke derartige Abweichungen zu erwarten (Ziff. 3e).

Die Rechnungen dieser Arbeit beziehen sich durchweg auf Versetzungen, die die eben genannte Aufspaltung *nicht* zeigen. Beim Vergleich mit experimentellen Daten an kaltverformtem Kupfer, bei dem die in III entwickelte Theorie des Einflusses der Versetzungen auf die Kristalldichte eine wesentliche Rolle spielt (Ziff. 4), zeigt es sich, daß der experimentelle Hochtemperaturwiderstand von Versetzungen um rund einen Faktor 30 größer als der errechnete ist. Eine naheliegende, einer genaueren Prüfung standhaltende Annahme ist, daß diese Diskrepanz der Vernachlässigung der Elektronenstreuung am Stapelfehlerband aufgespaltener Versetzungen zuzuschreiben ist, da die bei der Verformung von Kupfer entstehenden Versetzungen, wie man weiß, eine verhältnismäßig starke Aufspaltung in Halbversetzungen aufweisen**. Da die quantitative Behandlung des elektrischen Widerstands von Stapelfehlern Methoden erfordert, welche von den hier entwickelten verschieden sind, begnügen wir uns mit einer qualitativen Erörterung der wichtigsten Ergebnisse im Anhang und behalten uns eine ausführlichere Mitteilung vor. Wir verwenden in der vorliegenden Arbeit durchweg die Näherung freier Elektronen und können deshalb mehrwertige Metalle wie Aluminium nicht behandeln. Dies bedeutet, daß die Rechnungen dieser Arbeit vor allem auf die kubisch-raumzentrierten Alkalimetalle anwendbar sind, in denen keine Stapelfehler auftreten können. Leider liegen bei diesen bis jetzt noch keine experimentellen Daten vor. Um den oben erwähnten Vergleich zwischen Theorie und Experiment an Kupfer vornehmen zu können, führen wir alle numerischen Rechnungen für dieses Metall durch. Die Erweiterung der numerischen Angaben auf Alkalimetalle dürfte jedoch keine prinzipiellen Schwierigkeiten bereiten.

---

* Tiefe Temperaturen sind in diesem Zusammenhang die Temperaturen des flüssigen Heliums oder noch tiefere. Die Temperatur der flüssigen Luft ist als „hoch" anzusehen. Aus Bequemlichkeitsgründen werden wir von dieser Ausdrucksweise wiederholt Gebrauch machen. (Vgl. jedoch die Ausführungen in Ziff. 3e).

** Wegen der experimentellen Evidenz hierfür und der in diesem Zusammenhang in der vorliegenden Arbeit verwendeten Begriffe und Ergebnisse vgl. man A. SEEGER, Rep. Conf. Defects in Solids, London: The Physical Society (1955), S. 328, oder Theorie der Gitterfehlstellen im Handbuch der Physik, Bd. VII/1. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1955. Wir erwähnen lediglich, daß von den hier besprochenen Metallen die Edelmetalle und Nickel eine „niedrige" Stapelfehlerenergie und deshalb breite Stapelfehlerbänder haben, während Aluminium eine „hohe" Stapelfehlerenergie und dementsprechend schmale Stapelfehlerbänder besitzt.

2. Überblick über die empirischen Ergebnisse

Ausführliche experimentelle Untersuchungen, die eine Trennung der Wirkungen verschiedener Arten von Gitterfehlstellen gestatten, liegen bei den Edelmetallen und ihren Legierungen und zwar vor allem bei Kupfer vor. Sie sind neuerdings wiederholt zusammengestellt worden[4, 5, 6, 7], weshalb wir uns hier kurz fassen können. Betrachtet man die nach plastischer Verformung, Abschrecken oder Bestrahlen mit Teilchenstrahlung auftretenden Erholungsstufen des elektrischen Widerstands, die jeweils dem Ausheilen eines bestimmten Fehlstellentypus entsprechen, so erhält man bei Kupfer insgesamt 5 Stufen, die nach VAN BUEREN nach steigenden Erholungstemperaturen numeriert werden. Der entscheidende Gesichtspunkt für deren Interpretation ist, daß die Stufe I weder bei Kupfereinkristallen[8] noch bei Kupfervielkristallen[9], welche bei der Temperatur des flüssigen Heliums ausgiebig *plastisch verformt* worden waren, beobachtet wird, während sie in bestrahlten Edelmetallen sehr ausgeprägt bei etwa 40° K gefunden wird. Da nach unseren heutigen Kenntnissen bei der plastischen Verformung sehr viele Zwischengitteratome gebildet werden, ist die weitverbreitete Zuordnung der Stufe I zum Ausheilen der Zwischengitteratome sicher unrichtig. Stufe I muß vielmehr von Fehlstellen herrühren, die spezifisch bei Teilchenbestrahlung entstehen*. Man wird auf diese Weise auf die an anderer Stelle[10] dargelegte Zuordnung der einzelnen Prozesse geführt, die mit der von BRINKMAN, DIXON und MEECHAN[11] gegebenen in den wesentlichen Punkten übereinstimmt.

Die beiden oberhalb der Zimmertemperatur nach plastischer Verformung von Kupfer auftretenden Stufen IV (100° bis 200° C) und V (oberhalb 300° C) werden dem Verschwinden von Leerstellen (Stufe IV) und der mit einem Abbau der Versetzungsdichte verbundenen Re-

---

* In Frage hierfür kommen sog. Schmelzzonen (displacement spikes) [J. A. BRINKMANN: J. Appl. Phys. **25**, 961 (1954)] oder nahe benachbarte, gerade an der Instabilitätsgrenze befindliche Paare von Gitterlücken und Zwischengitteratomen (FRENKEL-Fehlstellen). Vermutlich handelt es sich um die Überlagerung beider Effekte, was vor allem durch die merkwürdige, von H. G. COOPER, J. S. KOEHLER und J. W. MARX [Phys. Rev. **97**, 599 (1955)] beobachtete Abhängigkeit der Stärke der Stufe I von der Ordnungszahl der Edelmetalle nahegelegt wird[7].

[4] Siehe Fußnote 1 auf S. 243.

[5] VAN BUEREN, H. G.: Z. Metallkde. **46**, 272 (1955) (Elektrischer Widerstand).

[6] GLEN, J. W.: Adv. Phys. **4**, 381 (1955) (Wirkung von Teilchenbestrahlung).

[7] SEEGER, A.: Theorie der Gitterfehlstellen. In Handbuch der Physik, Bd. VII/1, insbesondere Ziff. 24 bis 31. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1955.

[8] BLEWITT, T. H., R. R. COLTMAN u. J. K. REDMAN: Rep. Conf. Defects in Solids. The Physical Society, London 1955, S. 369.

[9] PEARSON, W. B.: Phys. Rev. **97**, 666 (1955).

[10] SEEGER, A.: Z. Naturforsch. **10a**, 251 (1955).

[11] BRINKMANN, J. A., C. E. DIXON u. C. J. MEECHAN: Acta met. **2**, 38 (1954).

kristallisation (Stufe V) zugeschrieben. Für die experimentelle Bestimmung des elektrischen Widerstandes von Versetzungen ist also die Stärke der Stufe V, d.h. die bei ihr eintretende Widerstandsabnahme, maßgebend. Wie wir unten sehen werden, bereitet die Trennung der Stufen IV und V jedoch manchmal praktische Schwierigkeiten.

Aus verschiedenen Messungen ist die auch theoretisch verständliche Tatsache bekannt, daß bei Kupfer die Stärke beider Stufen bei gegebener Abgleitung mit wachsender Temperatur zunimmt[12]. Der durch 20% Dehnung von vielkristallinem Kupfer bei 20° K entstehende Zusatzwiderstand erholt sich in den Stufen II und III um 44%, in Stufe IV um 9% und in Stufe V um 48%[13]. Stufe V ist also 5 bis 6mal stärker als Stufe IV (dies gilt auch für etwas abgeänderte Versuchsbedingungen) und umfaßt rund die Hälfte der Widerstandsänderung bei plastischer Verformung von Kupfer bei tiefen Temperaturen. Dies bedeutet, daß unter den genannten experimentellen Bedingungen die Versetzungen etwa die Hälfte des Zusatzwiderstandes bei Verformung beitragen; bei höheren Verformungstemperaturen ist ihr Anteil noch größer.

Die eben erwähnten Schlüsse konnten von VAN BUEREN[14] durch Messungen der magnetischen Widerstandsänderung an verformten Kupferdrähten bestätigt werden. Da die magnetische Widerstandsänderung auf isotrop streuende Fehlstellen sehr wenig anspricht, gestattet sie, die Wirkungen der stark anisotropen Versetzungen von denjenigen der die Leitungselektronen in erster Näherung isotrop streuenden einzelnen Gitterlücken und Zwischengitteratome zu trennen. VAN BUEREN konnte insbesondere zeigen, daß von den nach plastischer Verformung von Kupfer zu beobachtenden Erholungsstufen *nur* Stufe V mit einer merklichen Änderung der Versetzungsdichte verknüpft ist.

Läßt man die Erholung nicht wie bei den bis jetzt besprochenen Versuchen isotherm ablaufen, sondern wendet wie BOAS[15] und Mitarbeiter[16, 17, 18] eine Aufheizmethode an, so können die Verhältnisse etwas komplizierter werden. Betrachten wir zunächst den Fall von stark verformtem vielkristallinem Nickel, wo bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 6° C pro min die Stufe IV mit einer Aktivierungsenergie[19] $U_0 = 0{,}98$ eV bei 259° C und Stufe V bei 623° C auftritt. Die Stufen der

[12] Siehe hierzu SEEGER, A.: Phil. Mag. **46**, 1194 (1955).

[13] Unveröffentlichte Messungen von H. G. VON BUEREN und P. JONGENBURGER.

[14] BUEREN, H. G. VAN: Colloquium on Deformation and Flow of Solids, Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1956. — 4. Diskussionstagung über Metallplastizität, Düsseldorf 1956.

[15] BOAS, W.: Report Conf. Defects Crystalline Solids, London 1955, S. 212.

[16] CLAREBROUGH, L. M., M. E. HARGREAVES, D. MICHELL u. G. WEST: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **215**, 507 (1952).

[17] CLAREBROUGH, L. M., M. E. HARGREAVES u. G. W. WEST: Phil. Mag. **44**, 913 (1953).

[18] CLAREBROUGH, L. M., M. E. HARGREAVES u. G. W. WEST: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **232**, 252 (1955).

[19] NICHOLAS, J. F.: Phil. Mag. **46**, 87 (1955).

Leerstellenwanderung und der Rekristallisation sind hier also deutlich voneinander getrennt. Dies gilt jedoch nicht für Kupfer, wo nach isothermen Messungen die Aktivierungsenergie der Stufe IV rund 1,2 eV beträgt. Diese Stufe liegt also bei höheren Temperaturen, und zwar unter gleichen Nebenumständen * wie bei Nickel bei

$$T_{\mathrm{IV\,Cu}} = (273 + 259)\,\frac{1{,}2}{0{,}98}\,{}^{\circ}\mathrm{K} = 652^{\circ}\,\mathrm{K} = 379^{\circ}\,\mathrm{C}. \tag{1}$$

Selbst für arsenhaltiges Kupfer, dessen Rekristallisationstemperatur T_{V} besonders hoch liegt, ist bei vergleichbarem Verformungsgrad $T_{\mathrm{V}} = 350^{\circ}$ C, also immer noch kleiner als $T_{\mathrm{IV\,Cu}}$ nach Gl. (1). Dies bedeutet, daß unter diesen experimentellen Bedingungen die Leerstellenwanderung von der Rekristallisation überholt wird und wohl für die Anfangsstadien der Rekristallisation eine wichtige Rolle spielt**, so daß man bei den Versuchen von CLAREBROUGH, HARGREAVES und WEST an Kupfer die vereinigte Wirkung von Leerstellen und Versetzungen vor sich hat. Dies ist sehr bedauerlich, da diese Versuche, in denen elektrische und kalorische Messungen sowie Bestimmungen der Härte und der Dichte vorgenommen wurden, sehr geeignet für die Bestimmung der Versetzungsdichte und damit auch des elektrischen Widerstands pro Versetzungslinie erscheinen. Wir werden hierauf in Ziff. 5 zurückkommen.

3. Der elektrische Widerstand von nichtaufgespaltenen Versetzungen

a) Allgemeines. Versetzungslinien und die sie umgebenden Verzerrungsfelder stellen eine statische Störung des regelmäßigen Kristallgitters dar. Die Berechnung des von ihnen hervorgerufenen Zusatzwiderstands schließt sich an die bekannte Theorie der Transportvorgänge in Metallen[20] an; wir können uns deshalb in dieser Hinsicht kurz fassen. Die Elektronen werden als quasifrei mit der skalaren effektiven Masse m^* behandelt. Dies bedeutet, daß der Zusammenhang zwischen der Einelektronenenergie ε und dem Wellenvektor $\mathfrak{k}$ durch

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2}{2m^*}\,\mathfrak{k}^2 \equiv \frac{\hbar^2}{2m^*}\,k^2 \tag{2}$$

gegeben ist. Der Ansatz Gl. (2) ist für die Behandlung von Transportvorgängen bei einwertigen Metallen allgemein üblich; wie in I gezeigt wurde, kann man ihn auch mit Erfolg bei Nickel und Kobalt sowie gewissen ferromagnetischen Legierungen anwenden.

---

* Sind die Proben geringer verformt und ist damit die Versetzungsdichte kleiner, so rückt $T_{\mathrm{IV\,Cu}}$ bei gleicher Aufheizgeschwindigkeit zu noch höheren Temperaturen. Dies ist dadurch bedingt, daß die Leerstellen eine sehr große Zahl von Sprüngen ausführen müssen, bis sie an Versetzungslinien oder Korngrenzen verschwinden können. Bei kleinen Versetzungsdichten sind hierfür mehr Sprünge und damit längere Zeiten erforderlich.

** Diese Vermutung wird durch die Beobachtung [PHILLIPS, V. A., u. A. PHILLIPS: J. Inst. Met. **81**, 185 (1952)] bestärkt, daß im Anfangsstadium der Rekristallisation von Kupfer die Aktivierungsenergie der Stufe IV von rund 1,2 eV auftritt.

[20] Siehe z. B. WILSON, A. H.: The Theory of Metals, 2. Aufl. Cambridge 1953.

Ohne äußeres elektrisches Feld $\mathfrak{E}$ gilt für die Wahrscheinlichkeit, daß ein Elektronenzustand mit dem Ausbreitungsvektor $\mathfrak{k}$ besetzt ist,

$$f(\mathfrak{k}) = f_0(\mathfrak{k}) \equiv \frac{1}{\exp\left[\frac{\hbar^2}{2m^*}(\mathfrak{k}^2 - k_F^2)/\mathrm{k}T\right] + 1} \equiv \frac{1}{\exp\left[(\varepsilon - \zeta)/\mathrm{k}T\right] + 1}, \tag{3}$$

wobei $\zeta \equiv \frac{\hbar^2}{2m^*} k_F^2$ die Energie der Elektronen an der Fermioberfläche, T die absolute Temperatur und k die BOLTZMANNsche Konstante ist. Unter der Wirkung einer elektrischen Feldstärke $\mathfrak{E}$ werden die Elektronen gemäß

$$\frac{d\mathfrak{k}}{dt} = -\frac{e}{\hbar}\mathfrak{E} \tag{4}$$

beschleunigt (e = Betrag der Elementarladung). Für die zeitliche Änderung der Verteilungsfunktion $f(\mathfrak{k})$ (hervorgerufen durch das angelegte Feld) folgt hieraus

$$\frac{df}{dt} = \mathrm{grad}_{\mathfrak{k}} f \cdot \frac{d\mathfrak{k}}{dt} \approx -\frac{e\hbar}{m^*}\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}\mathfrak{E}\cdot\mathfrak{k}. \tag{5}$$

Die zeitliche Änderung der Verteilungsfunktion infolge der Streuung der Elektronen an den Unregelmäßigkeiten des Kristallgitters wird allgemein durch den sog. Kollisionsoperator[20]

$$\left[\frac{\partial f}{\partial t}\right]_{\mathrm{Coll}} = \iint [f(\mathfrak{k}) - f(\mathfrak{k}')]\, P(\mathfrak{k}, \mathfrak{k}')\, dS' \tag{6}$$

ausgedrückt. In Gl. (6) bedeutet $P(\mathfrak{k}, \mathfrak{k}')$ die Übergangswahrscheinlichkeit für den Übergang eines Elektrons vom Zustand $\mathfrak{k}'$ in den Zustand $\mathfrak{k}$ und dS' ein Oberflächenelement der Fermioberfläche. Im stationären Zustand muß

$$\frac{df}{dt} + \left[\frac{\partial f}{\partial t}\right]_{\mathrm{Coll}} = 0 \tag{7}$$

gelten.

Hat man Gl. (7) gelöst und auf diese Weise den Einfluß des elektrischen Feldes auf die Verteilungsfunktion gefunden, so erhält man die Stromdichte $\mathfrak{j}$ durch Integration über den $\mathfrak{k}$-Raum gemäß

$$\mathfrak{j} = -e\frac{2}{(2\pi)^3}\iiint \mathfrak{v}\, f(\mathfrak{k})\, d\tau_{\mathfrak{k}}. \tag{8}$$

$\mathfrak{v} = \mathfrak{v}(\mathfrak{k})$ bedeutet hierbei die Geschwindigkeit der Elektronen und $d\tau_{\mathfrak{k}}$ ein Volumenelement im $\mathfrak{k}$-Raum.

Wir lösen Gl. (7) im nächsten Abschnitt (3b) durch den üblichen Ansatz einer Relaxationszeit $\boldsymbol{\tau}$, d.h. wir setzen in Gl. (6):

$$f = f_0 - \frac{e\hbar}{m^*}\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}\mathfrak{E}\cdot\boldsymbol{\tau}\cdot\mathfrak{k}. \tag{9}$$

$\boldsymbol{\tau}$ ist wegen der besonderen Form von $P(\mathfrak{k}, \mathfrak{k}')$ ein Tensor mit der speziellen Eigenschaft $\tau_{zz} = \infty$, $\tau_{xx} = \tau_{yy} = \tau_{St}$; $\tau_{xy} = \cdots = \tau_{yz} = 0$. Die skalare Größe τ_{St} ist eine Funktion von k_z, die nach Gl. (22) in den Phasenkonstanten η_n von Teil III (Ziff. 4c) ausgedrückt werden kann.

Die verwendeten Koordinatenachsen sind die Hauptachsen des Widerstandstensors; dessen z-Komponente ist 0. Wir nehmen deshalb an, daß das angelegte Feld $\mathfrak{E}$ eine verschwindende z-Komponente haben soll. Die Gln. (8) und (9) liefern für die Stromstärke

$$\mathfrak{j} = \frac{1}{4\pi^3} \frac{e^2}{m^* k_F} \iint\limits_{\text{FERMI-Oberfläche}} \mathfrak{k}\, \mathfrak{E} \cdot \boldsymbol{\tau} \cdot \mathfrak{k}\, dS. \tag{10}$$

In unserem speziellen Fall ergibt sich daraus für die Komponenten von $\mathfrak{j}$

$$\left.\begin{aligned} j_x &= -\frac{1}{2\pi^2} \frac{e^2}{m^*} E_x \int\limits_{-k_F}^{+k_F} k_x^2 \tau_{St}(k_z)\, dk_z \equiv \sigma_{xx} E_x, \\ j_y &= -\frac{1}{2\pi^2} \frac{e^2}{m^*} E_y \int\limits_{-k_F}^{+k_F} k_y^2 \tau_{St}(k_z)\, dk_z \equiv \sigma_{yy} E_y \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

$$j_z = 0, \tag{12}$$

woraus für die Leitfähigkeit senkrecht zur Versetzungslinie*

$$\sigma \equiv \frac{1}{2}(\sigma_{xx} + \sigma_{yy}) = \frac{1}{4\pi^2} \frac{e^2}{m^*} \int\limits_{-k_F}^{+k_F} (k_F^2 - k_z^2)\, \tau_{St}(k_z)\, dk_z \equiv \frac{e^2 n_0 \overline{\tau_{St}}}{m^*} \tag{13}$$

und für den entsprechenden Zusatzwiderstand

$$\Delta\varrho = \frac{1}{\sigma} = \frac{m^*}{e^2 n_0} \cdot \frac{1}{\overline{\tau_{St}}} \tag{14}$$

folgt. Hierbei ist $n_0 = \frac{k_F^3}{3\pi^2}$ die Zahl der Elektronen pro Volumeneinheit und

$$\overline{\tau_{St}} = \tfrac{3}{4} \int\limits_{-1}^{+1} (1 - \xi^2)\, \tau_{St}(\xi)\, d\xi \qquad (\xi = k_z/k_F). \tag{15}$$

Gl. (14) hat die von isotropen Streuern her bekannte Form mit der Erweiterung, daß $\overline{\tau_{St}}$ durch eine gewichtete Mittelung über die Funktion $\tau_{St}(\xi)$ entsteht. Gewichtsfaktor ist die Zahl der Elektronen zwischen k_z und $k_z + dk_z$, dividiert durch die Gesamtzahl.

Die Streuung der Elektronen erfolgt vor allem in der nächsten Umgebung des Versetzungskerns. Da die Versetzungen in einem Kristall in der Regel nicht streng regelmäßig angeordnet sind, brauchen wir im allgemeinen Interferenzen zwischen den Streuwellen verschiedener Versetzungen nicht zu berücksichtigen. Wir können also die Streuquer-

* Die Versetzungslinie verläuft in z-Richtung.

schnitte der verschiedenen Versetzungen additiv überlagern. Für die numerischen Angaben ist es bequem, die Änderung $\Delta\varrho$ des spezifischen Widerstandes zu betrachten, welche eine in vorgegebener Richtung (z-Richtung) verlaufende Versetzungslinie hervorruft, deren Länge gerade gleich der Längeneinheit ist. Ist N die Flächendichte der Versetzungen, d.h. die Zahl pro Flächeneinheit der die Ebenen $z =$ konstant durchstoßenden Versetzungslinien*, so ist die von diesen in z-Richtung verlaufenden Versetzungslinien hervorgerufene Änderung des spezifischen Widerstands $N \cdot \Delta\varrho$.

Außer durch die Versetzungen werden die Elektronen auch noch durch die thermischen Gitterschwingungen gestreut. Bei hinreichend tiefer Temperatur kann man jedoch die thermische Streuung neben dem Restwiderstand der Versetzungen (und anderer statischer Streuer) vernachlässigen. Diesen Grenzfall behandeln wir in Abschnitt b). Der zweite einfache Grenzfall, dem wir uns in Abschnitt c) zuwenden werden, liegt dann vor, wenn der Zusatzwiderstand der Versetzungen klein im Vergleich zum thermischen Widerstand ist. Nach einem von MACKENZIE und SONDHEIMER[21] angegebenen und später von SAÉNZ[22] etwas verfeinerten Verfahren kann man in diesem, experimentell bei normalen Temperaturen meist realisierten Fall einfache Resultate gewinnen.

b) Restwiderstand von Schraubenversetzungen bei tiefen Temperaturen. Wir behandeln hier Schraubenversetzungen mit dem in III, Ziff. 4 besprochenen rotationssymmetrischen Deformationspotential und machen Gebrauch von der dort gegebenen Theorie der Streuung an diesem Potential. Wie wir gesehen haben, bleibt die z-Komponente k_z des Ausbreitungsvektors $\mathfrak{k}$ eines Elektrons bei der Streuung unverändert. Dies heißt, daß die Komponente $\Delta\varrho_{zz}$ des Restwiderstandstensors 0 ist. Betrachten wir eine in der x-y-Ebene liegende elektrische Feldstärke $\mathfrak{E}$, die wir wegen der Rotationssymmetrie des Problems ohne Einschränkung parallel zur x-Richtung annehmen können, so kann man die Lösung der BOLTZMANN-Gl. (7) für jede Schicht des $\mathfrak{k}$-Raumes zwischen k_z und $k_z + dk_z$ als separates Problem betrachten. Übergangswahrscheinlichkeiten, effektive Streuquerschnitte usw. tragen gewissermaßen den (meist nicht angeschriebenen) Index k_z bzw. $\xi = k_z/k_F$. Die Stromdichte (bzw. die elektrische Leitfähigkeit) bekommt man gemäß Gl. 15 durch Integration über die Beiträge der einzelnen Schichten des $\mathfrak{k}$-Raumes.

Bezeichnen wir die Winkel zwischen der x-Achse und den Projektionen der Wellenvektoren $\mathfrak{k}$ und $\mathfrak{k}'$ auf die x-y-Ebene mit φ und φ', so

* Wir nehmen dabei an, daß die algebraische Summe der Komponenten der BURGERS-Vektoren parallel zu den Versetzungen Null ist, d.h. Schraubenversetzungen entgegengesetzen Vorzeichens in gleicher Anzahl vorhanden sind.

[21] MACKENZIE, J. K., u. E. H. SONDHEIMER: Phys. Rev. **77**, 264 (1950).

[22] SAÉNZ, A. W.: Phys. Rev. **91**, 1142 (1953).

hängt die Übergangswahrscheinlichkeit $P(\mathfrak{k}, \mathfrak{k}')$ wegen der Rotationssymmetrie des Potentials nur von k_z und der Größe $(\varphi - \varphi')$ (sowie natürlich auch von $k_F = |\mathfrak{k}| = |\mathfrak{k}'|$) ab.

Wie eine genauere Überlegung zeigt, kann der Kollisionsoperator für die Elektronen einer durch $\xi = k_z/k_F$ charakterisierten Schicht angeschrieben werden als

$$\left[\frac{\partial f}{\partial t}\right]_{\text{Coll}} = \int_0^{2\pi} [f(\varphi) - f(\varphi')]\, P_\xi(\varphi - \varphi')\, d\varphi'. \tag{16}$$

Die Funktion $P_\xi(\varphi - \varphi')$ ist leicht aus den Ergebnissen von III, Ziff. 4 abzuleiten, wenn man berücksichtigt, daß wir dort den Wellenvektor $\mathfrak{k}$ der einfallenden Welle als in der x-z-Ebene liegend angenommen hatten. Bezeichnet v_ϱ die Radialkomponente der Elektronengeschwindigkeit, so ist (bei Normierung auf ein Teilchen pro Volumeneinheit und pro Schicht) die Radialkomponente der gestreuten Teilchenstromdichte in Abhängigkeit vom Streuwinkel φ für große ϱ, herrührend von einer Schicht,

$$S_\varrho^{\text{gestr}}(\varphi) = \frac{v_\varrho}{\varrho}\, \Phi(\varphi)\, \Phi^*(\varphi), \tag{17}$$

wo $\Phi(\varphi)$ durch Gl. (34) in III erklärt ist und $\Phi^*(\varphi)$ die konjugiert-komplexe Funktion bedeutet. Hat man im Einheitsvolumen *ein* Elektron, das an einer Schraubenversetzung der Länge 1 gestreut wird, so ist die Zahl der Elektronen, die pro Zeiteinheit den Winkelbereich zwischen φ und $\varphi + d\varphi$ gestreut werden

$$S_\varrho^{\text{gestr}}\, \varrho\, d\varphi = P(\varphi)\, d\varphi = \frac{v_\varrho}{2}\left(\Phi(\varphi)\, \Phi^*(\varphi) + \Phi(-\varphi)\, \Phi^*(-\varphi)\right) d\varphi. \tag{18*}$$

Geht man mit Gl. (16) in Gl. (7) ein und berücksichtigt dabei die Gln. (9) und (5), so findet man

$$\cos\varphi = \tau_{St}(\xi) \int_0^{2\pi} (\cos\varphi - \cos\varphi')\, P_\xi(\varphi - \varphi')\, d\varphi'. \tag{19}$$

Da $P(\varphi - \varphi')$ eine in $(\varphi - \varphi')$ gerade Funktion mit der Periode 2π ist, gilt mit $\omega = \varphi - \varphi'$

$$\int_0^{2\pi} \cos\varphi'\, P_\xi(\varphi - \varphi')\, d\varphi' = \cos\varphi \int_0^{2\pi} P_\xi(\omega) \cos\omega\, d\omega \tag{20}$$

und, zusammen mit Gl. (19),

$$\frac{1}{\tau_{St}(\xi)} = \int_0^{2\pi} (1 - \cos\omega)\, P_\xi(\omega)\, d\omega. \tag{21}$$

---

* Man beachte die Fußnote (*) auf S. 251 und die Tatsache, daß einer Umkehr des BURGERS-Vektors $\mathfrak{b}$ ein Vorzeichenwechsel von φ entspricht.

Wir entnehmen $P_\xi(\omega)\,d\omega$ aus Gl. (18) und Gl. (III, 34) und finden durch Integration

$$\frac{1}{\tau_{St}(\xi)} = \frac{4\hbar}{m^*}\sum_{n=-\infty}^{n=+\infty}[\sin\eta_n\cos\eta_{n+1}\sin(\eta_n-\eta_{n+1})] \equiv \frac{4\hbar}{m^*}\,\Sigma(\xi). \qquad (22)^*$$

c) Zusatzwiderstand von Schraubenversetzungen bei hohen Temperaturen. MACKENZIE und SONDHEIMER[23] folgend, setzen wir voraus, daß bei hinreichend hohen Temperaturen die von den statischen Störungen verursachte temperaturunabhängige Streuung *additiv* zur thermischen Streuung hinzutritt. Diese Voraussetzung erlaubt es, die Relaxationszeit $\tau = \tau(\xi)$ in der isotropen, d.h. von der Richtung von $\mathfrak{k}$ unabhängigen „thermischen" Relaxationszeit τ_{th} und der Relaxationszeit $\tau_{St} = \tau_{St}(\xi)$ für die Streuung an den statischen Gitterstörungen wie folgt auszudrücken**:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{th}} + \frac{1}{\tau_{St}}. \qquad (23)$$

Nimmt man weiterhin an, daß $\tau_{th} \ll \tau_{St}$ ist und geht mit dem Näherungsausdruck

$$\tau = \tau_{th} - \frac{\tau_{th}^2}{\tau_{St}} \qquad (23\,\mathrm{a})$$

in Gl. (13) ein, so findet man

$$\sigma = \frac{e^2 n_0}{m^*}\,\tau_{th}\left[1 - \tau_{th}\cdot\frac{3}{4}\cdot\int_{-1}^{+1}(1-\xi^2)\,\frac{1}{\tau_{St}(\xi)}\,d\xi\right]. \qquad (24)$$

Für den Zusatzwiderstand in radialer Richtung folgt daraus

$$\Delta\varrho = \frac{m^*}{e^2 n_0}\,\overline{\tau_{St}^{-1}} \qquad (25)$$

mit

$$\overline{\tau_{St}^{-1}} = \frac{3}{4}\int_{-1}^{+1}(1-\xi^2)\,\frac{1}{\tau_{St}(\xi)}\,d\xi, \qquad (25\,\mathrm{a})$$

während der Zusatzwiderstand $\Delta\varrho_{zz}$ parallel zur Versetzungslinie 0 ist. Wie man an Gl. (25a) sieht, erhält man die Wirkung einer Schraubenversetzung durch eine Mittelung über die Beiträge, welche die Schichten $k_z =$ const zum elektrischen *Widerstand* geben. Bei der für tiefe Temperaturen anwendbaren Gl. (15) war die Mittelung über die Beiträge der

* Wenn speziell $\eta_{-n} = \eta_{+n}$ oder $\eta_{-n} = -\eta_{+n}$ ist, so gilt $\sum(\xi) = \sum_{n=0}^{\infty}\sin^2(\eta_n - \eta_{n+1})$. Man entnimmt den Ausführungen in III, Ziff. 4, daß die erstgenannte Bedingung für $\varkappa_1 = 0$ streng und die zweitgenannte für $\varkappa = 0$ näherungsweise erfüllt ist. Im allgemeinen ist jedoch $\eta_{-n} \neq \pm\eta_{+n}$, wie man aus Tabelle 1 ersehen kann.

** Strenggenommen handelt es sich hier um die Addition der reziproken *Tensoren* der Relaxationszeit.

[23] Siehe Fußnote 21 auf S. 251.

einzelnen Schichten zur *Leitfähigkeit* erfolgt. Diese beiden Resultate stimmen nur dann überein, wenn τ_{St} unabhängig von ξ ist, also im Falle isotroper Streuer. Setzt man Gl. (22) in Gl. (25) ein, so ergibt sich

$$\Delta\varrho = \frac{3\hbar}{e^2 n_0} \int_{-1}^{+1} (1-\xi^2)\, \Sigma(\xi)\, d\xi, \tag{26}$$

wobei die Phasenkonstanten $\eta_n = \eta_n(\xi)$ im Falle einer Schraubenversetzung wiederum aus Teil III, Ziff. 4b, zu entnehmen sind.

d) Numerische Ergebnisse. Wie schon oben erwähnt wurde, ist die in der vorliegenden Arbeit entwickelte Theorie vor allem auf die Alkalimetalle anwendbar. Leider sind bei diesen zur Zeit weder experimentelle Werte für die Widerstandsänderung bei Kaltverformung noch die in die Theorie eingehenden Parameter $\varkappa$ (bzw. K) und $\varkappa_1$ bekannt. Da bei Kupfer verhältnismäßig umfangreiche Messungen vorliegen, haben wir die numerischen Rechnungen auf dieses Metall abgestellt. Sie gelten entweder für Versetzungen die nicht in $\{111\}$-Gleitebenen liegen und deswegen nicht in Halbversetzungen aufgespalten sind, oder aber für die in Kupfer viel häufigeren aufgespaltenen Versetzungen unter der Voraussetzung, daß die Elektronenstreuung durch Stapelfehler vernachläßigbar klein ist. Dabei tritt die Schwierigkeit auf, daß wir bis jetzt noch keine zuverlässigen numerischen Werte für die Änderung des Tensors der effektiven Masse infolge von Gitterverzerrungen besitzen. Um eine Vergleichsmöglichkeit mit den Resultaten von HUNTER und NABARRO zu haben, legen wir deren Zahlenwert $m^*/m_3 = -0{,}591$ zugrunde, was für ein einwertiges kubisch-flächenzentriertes Metall

$$\varkappa_1 = \frac{b \cdot k_F}{2\pi} \frac{m^*}{m_3} = -0{,}326 \tag{27}$$

ergibt. Setzt man, um einen bequemen Zahlenwert für $\varkappa$ zu erhalten, den für Kupfer plausiblen Wert $K = 0{,}946$ an, so ergibt sich

$$\varkappa = \left(\frac{2}{3} - \frac{m^*}{3\, m_3}\right) \cdot \frac{b^2 \cdot k_F^2}{4\pi^2} \cdot K = 0{,}250. \tag{27b}$$

Mit den in Gl. (27) angegebenen Parameterwerten wurden für verschiedene $\xi = k_z/k_F$ die in Tabelle 1 aufgeführten Phasenkonstanten an der FERMI-Oberfläche berechnet. Da α_n für $|n| > 1$ klein gegen $\eta_n^{(0)}$ ist, wurde es in diesen Fällen vernachlässigt, so daß Tabelle 1 für $|n| \geqq 2$ die Werte von $\eta_n^{(0)}$ nach Teil III, Gl. (36) enthält. $\eta_0^{(0)}$ hat den von ξ unabhängigen Wert $-\frac{\pi}{2}\sqrt{\varkappa} = -0{,}785$; die gesamte ξ-Abhängigkeit rührt in diesem Falle von $\alpha_0 = \eta_0^{(0)} - \eta_0$ her, das aus Gl. (38) in Teil III zahlenmäßig berechnet wurde. Die Beiträge der Phasen mit $|n| > 6$ zu $\Sigma(\xi)$, die in Tabelle 1 nicht enthalten sind, können mit Hilfe der Näherung

$$\eta_n \approx \eta_n^{(0)} \approx \frac{\pi}{4} \varkappa_1 \xi \operatorname{sgn} n - \frac{\iota}{|n|} \quad \text{mit} \quad \iota = \frac{\pi}{4}\varkappa - \frac{\pi}{16}\varkappa_1^2 \xi^2 \tag{28}$$

berechnet werden. Es ergibt sich für den Rest r:

$$\left.\begin{aligned} r &= \sum_{-7}^{-\infty} \sin\eta_n \cos\eta_{n+1} \sin(\eta_n - \eta_{n+1}) + \sum_{6}^{\infty} \sin\eta_n \cos\eta_{n+1} \sin(\eta_n - \eta_{n+1}) \\ &= \sum_{6}^{\infty} \sin^2 \iota \left(\frac{1}{m} - \frac{1}{m+1}\right) - \sin\frac{\pi}{2}\varkappa_1\xi \cdot \sin\iota\left(\frac{1}{m} - \frac{1}{m+1}\right) \cos\iota\left(\frac{1}{m} + \frac{1}{m+1}\right). \end{aligned}\right\} \quad (29\text{a})$$

Mit hinreichender Näherung ist

$$r = \frac{1}{3 \cdot 6^3}\iota^2 - \frac{1}{6}\iota \sin\frac{\pi}{2}\varkappa_1\xi. \quad (29\text{b})$$

Die in Tabelle 1 angegebenen Werte von $\Sigma(\xi)$ (vgl. Gl. 22) wurden mit Gl. (29b) sowie den in Tabelle 1 angegebenen Phasenkonstanten berechnet.

Tabelle 1. *Die Phasenverschiebungen η_{-6} bis η_{+6} für verschiedene Werte von $\xi = k_z/k_F$.*

Die Phasenkonstanten η_n für negatives ξ erhält man durch gleichzeitige Vertauschung von ξ mit $-\xi$ und von n mit $-n$. Ferner sind die Grenzwerte der η_n für $n = \pm\infty$ sowie die bei der Berechnung der Relaxationszeit $\tau(\xi)$ auftretenden Summen $\Sigma(\xi)$ nach Gl. (22) aufgeführt. Alle Angaben beziehen sich auf die FERMI-Oberfläche eines einwertigen kubisch-flächenzentrierten Metalls mit $\varkappa = \frac{1}{4}$, $\varkappa_1 = -0{,}326$. Es ist $\Sigma(\xi) = \Sigma(-\xi)$.

ξ	0	0,250	0,500	0,750	0,866	0,951	1,000
η_{-6}	−0,033	0,031	0,096	0,161	0,191	0,213	0,226
η_{-5}	−0,039	0,025	0,090	0,154	0,185	0,207	0,220
η_{-4}	−0,049	0,015	0,081	0,145	0,175	0,197	0,210
η_{-3}	−0,065	−0,001	0,061	0,128	0,159	0,182	0,195
η_{-2}	−0,096	−0,034	0,030	0,095	0,126	0,149	0,162
η_{-1}	−0,150	−0,102	−0,048	0	0,018	0,041	0,061
η_0	−0,249	−0,259	−0,298	−0,380	−0,458	−0,570	−0,785
η_1	−0,150	−0,220	−0,278	−0,341	−0,369	−0,389	−0,401
η_2	−0,096	−0,158	−0,219	−0,278	−0,305	−0,325	−0,336
η_3	−0,065	−0,128	−0,190	−0,251	$-0{,}278_5$	−0,299	−0,311
η_4	−0,049	−0,112	−0,175	−0,237	−0,265	−0,286	−0,300
η_5	−0,039	−0,103	−0,166	−0,228	−0,257	−0,278	−0,290
η_6	−0,033	−0,096	−0,160	−0,222	−0,251	−0,272	−0,284
$\eta_{\pm\infty}$	∓0	∓0,064	∓0,128	∓0,192	∓0,222	−0,243	−0,256
$\Sigma(\xi)$	0,0141	0,0188	0,0370	0,0780	0,1179	0,1904	0,3591

Der senkrecht zu der Versetzungslinie zu messende Zusatzwiderstand einer Schraubenversetzung ist bei einwertigen kubisch-flächenzentrierten Metallen (Kantenlänge des Elementarwürfels a; Dichte der Leitungselektronen $n_0 = 4/a^3$) bei hohen Temperaturen durch

$$\Delta\varrho_H = \frac{a^3\hbar}{e^2} I_H \quad (30\text{a})$$

mit

$$I_H = \tfrac{3}{2}\int_0^1 (1 - \xi^2)\,\Sigma(\xi)\,d\xi \quad (30\text{b})$$

und bei tiefen Temperaturen durch

$$\Delta \varrho_T = \frac{a^3 \hbar}{e^2} \cdot \frac{1}{I_T} \tag{31a}$$

mit

$$I_T = \frac{3}{2} \int_0^1 \frac{1-\xi^2}{\Sigma(\xi)} d\xi \tag{31b}$$

gegeben. Zahlenbeispiele, insbesondere für Kupfer ($a = 3{,}61 \cdot 10^{-8}$ cm; $a^3\hbar/e^2 = 19{,}36 \cdot 10^{-20}\,\Omega\,\mathrm{cm}^3$), sind in Tabelle 2 enthalten. Die letzte Zeile gibt den von HUNTER und NABARRO behandelten Fall $\varkappa = K = 0$, $\varkappa_1 = -0{,}326$ an, wobei die innere Abschneidung angenähert berücksichtigt ist und die η_n in BORNscher Näherung genommen wurden. Es ergibt sich in diesem Fall:

$$I_H = \frac{\pi^2}{80} \varkappa_1^2 \left\{1 - 2\frac{k_F \varrho_0}{8} + 2\left(\frac{k_F \varrho_0}{8}\right)^2\right\}. \tag{32}$$

Man erkennt aus Tabelle 2, daß sich die von $\varkappa$ und $\varkappa_1$ herrührenden Beiträge zu I_H nahezu linear überlagern und daß der Beitrag von $\varkappa$ etwa mit $\varkappa^2$ anwächst.

Tabelle 2. *Zum elektrischen Widerstand von Schraubenversetzungen in einwertigen Metallen*

Die angegebenen Werte von $\Delta \varrho_H$ und $\Delta \varrho_T$ beziehen sich auf Kupfer ($a^3\hbar/e^2 = 19{,}36 \cdot 10^{-20}\,\Omega\,\mathrm{cm}^3$) und sind noch mit der Versetzungsdichte N (Zahl der Versetzungslinien pro cm²) zu multiplizieren, um die Änderung des spezifischen Widerstands (in Ω cm) zu erhalten. Es wurde überall $\varrho_0 = b/3$ angenommen.

Verwendete Parameter	I_H	I_T	$1/I_T$	$\Delta \varrho_H$ [$10^{-20}\,\Omega\,\mathrm{cm}^3$]	$\Delta \varrho_T$ [$10^{-20}\,\Omega\,\mathrm{cm}^3$]
$\varkappa = \frac{1}{4}$, $\varkappa_1 = -0{,}326$, $K = 0{,}946$	0,0354	41,45	0,0241	0,685	0,466
$\varkappa = \frac{1}{4}$, $\varkappa_1 = 0$, $K = 0{,}820$	0,0260	nicht berechnet		0,500	nicht berechnet
$\varkappa = \frac{1}{8}$, $\varkappa_1 = 0$, $K = 0{,}364$	0,00444	nicht berechnet		0,086	nicht berechnet
$\varkappa = 0$, $\varkappa_1 = -0{,}326$, $K = 0$	0,00986	∞ *	0 *	0,191	0

e) Gültigkeit der MATHIESSEN*schen Regel.* Aus der Zusammenstellung numerischer Ergebnisse in Abschnitt *d)* entnimmt man, daß der Zusatz-

* Siehe hierzu die Ausführungen in Abschnitt 3e.

widerstand einer Schraubenversetzung bei höheren Temperaturen größer als bei tiefen Temperaturen ist. Man hat also eine *positive Abweichung* von der MATHIESSENschen Regel. Wie in Abschnitt *c)* gezeigt wurde, hängt dieses Ergebnis damit zusammen, daß die Relaxationszeit für die Streuung an einer Versetzungslinie eine Funktion der *Richtung* des Ausbreitungsvektors $\mathfrak{k}$ ist. Es bildet ein Beispiel für einen von KOHLER[24] abgeleiteten Satz, wonach innerhalb des üblichen Rahmens der Theorie der Transportvorgänge *negative Abweichungen* von der MATHIESSENschen Regel *nicht* auftreten können, der Zusatzwiderstand bei hohen Temperaturen also entweder gleich oder größer als bei tiefen Temperaturen ist. Weiterhin konnte KOHLER zeigen, daß der Zusatzwiderstand immer dann temperaturunabhängig ist, wenn er klein gegen den thermischen Widerstand (Temperaturen oberhalb der Debye-Temperatur Θ) oder groß gegen den thermischen Widerstand ist (sehr tiefe Temperaturen, bei denen der Zusatzwiderstand auch als Restwiderstand bezeichnet wird).

Ist die Temperatur von der Größenordnung der Debyetemperatur oder auch etwas kleiner als diese, so treten von SONDHEIMER[25] näher untersuchte Abweichungen von der MATHIESSENschen Regel auf, die nicht direkt mit der oben erwähnten $\mathfrak{k}$-Abhängigkeit von τ_{St} zusammenhängen, sondern durch das Versagen des Begriffs der Relaxationszeit für die thermische Streuung bedingt sind. Die Ausdehnung der in dieser Arbeit behandelten Probleme auf dieses Temperaturgebiet könnte mit Hilfe der Methode von SAÉNZ[26] erfolgen.

Da die zuletzt besprochenen Abweichungen von derMATHIESSENschen Regel verhältnismäßig gering sind[27], wollen wir sie im folgenden außer acht lassen. Man erhält dann folgendes Bild für den Zusatzwiderstand von Streuern der in dieser Arbeit besprochenen Art: Bei sehr tiefen Temperaturen, bei denen er groß gegen den thermischen Widerstand ist, ist der Restwiderstand temperaturunabhängig und mit der in *b)* besprochenen Methode zu berechnen. Mit steigender Temperatur vergrößert sich der Zusatzwiderstand, um schließlich bei Temperaturen, bei denen er klein gegen den thermischen Widerstand ist, einem temperaturunabhängigen Grenzwert zuzustreben, der in der in Abschnitt *c)* besprochenen Weise berechnet werden kann. Der Unterschied zwischen den Tieftemperatur- und Hochtemperaturwerten ist umso größer, je mehr sich τ_{St} und τ_{th} in ihrer $\mathfrak{k}$-Abhängigkeit unterscheiden, praktisch gesprochen also, je anisotroper der betreffende statische Streuer ist. Da Stufenversetzungen und insbesondere aufgespaltene Versetzungen

[24] KOHLER, M.: Z. Physik **126**, 495 (1949).
[25] SONDHEIMER, E. H.: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **203**, 75 (1950).
[26] Siehe Fußnote 22 auf S. 251.
[27] Siehe Fußnote 20 auf S. 248.

hinsichtlich der Streuung von Elektronen stärker anisotrop als die hier behandelten rotationssymmetrischen Schraubenversetzungen sind, hat man bei diesen stärkere Abweichungen von der MATHIESSENschen Regel zu erwarten, als sie hier für unaufgespaltene Schraubenversetzungen gefunden wurden.

KOHLER[24] hat gezeigt, daß die Differenz zwischen dem Hochtemperaturzusatzwiderstand und dem Restwiderstand groß gegenüber dem letzteren werden kann, daß also sehr starke Abweichungen von der MATHIESSENschen Regel auftreten können. Ein derartiger Fall ergibt sich, wenn man wie HUNTER und NABARRO[28] die nichtlineare Aufweitung bei den Schraubenversetzungen vernachlässigt, also in unseren Formeln $\varkappa = 0$ setzt. Dann wird, wie man leicht nachrechnet, für $\xi \to 0$ die Summe $\Sigma(\xi)$ von mindestens erster Ordnung in ξ zu Null. Dies bedeutet, daß das Integral I_T [Gl. (31)] divergiert und einen verschwindenden Tieftemperaturwiderstand liefert, während der Hochtemperaturwiderstand I_H nach wie vor endlich (vgl. Tabelle 2) ist. Es rufen in diesem Falle also nur Dilatationen, nicht aber Scherungen einen Restwiderstand hervor.

In der Literatur* wird sowohl über positive als auch über negative Abweichungen von der MATHIESSENschen Regel berichtet. Während die positiven Abweichungen in der hier besprochenen Weise verstanden werden können, müssen negative Abweichungen anders gedeutet werden. In Frage kommen Veränderungen in der Bandstruktur und in der Zahl der Leitungselektronen, wie sie von Halbleitern her wohl bekannt sind, sowie Veränderungen der Debyetemperatur durch Gitterstörungen[29, 30] und die nichtlineare Überlagerung von thermischen und statischen Streuwahrscheinlichkeiten in stark gestörten Kristallgebieten[31].

f) Anwendung der Störungsrechnung. Stufenversetzungen. Wir fügen den vorstehenden, auf der Methode der Partialwellen beruhenden Rechnungen noch einige Bemerkungen über deren Beziehungen zur Störungsrechnung (bzw. BORNschen Näherung) an, die zu einem Vergleich mit den Ergebnissen von HUNTER und NABARRO[28] und zu einer kurzen Diskussion der Stufenversetzungen überleiten.

Berechnet man die Phasenverschiebungen η_n in erster BORNscher Näherung und setzt den Abschneideradius $\varrho_0 = 0$**, so ergibt sich für $n \neq 0$

$$\eta_n = \frac{\pi}{4}\left(\varkappa_1 \xi \operatorname{sgn} n - \frac{\varkappa}{|n|}\right), \tag{33}$$

* Siehe T. BROOM (Fußnote 1 auf S. 243) insbes. § 5.5.5.

** Die Berücksichtigung eines endlichen Abschneideradius macht bei der BORNschen Näherung deswegen Schwierigkeiten, weil die auftretenden Integrale etwas umständlich zu behandeln sind.

[28] Siehe Fußnote 2 auf S. 243.

[29] NICHOLAS, J. F., u. W. BOAS: Aust. J. Phys. **6**, 116 (1953).

[30] SMOLUCHOWSKI, R.: Phys. Rev. **91**, 245 (1953).

[31] KLEMENS, P. G.: Aust. J. Phys. **6**, 122 (1953).

während der Ausdruck für η_0 divergiert. Setzt man $\varkappa = 0$* und wendet in III Gl. (34) die Näherung $e^{2i\eta_n} - 1 = 2i\eta_n$ an, so wird man für hohe Temperaturen (Abschnitt *c)*) auf das von HUNTER und NABARRO[32] gefundene Ergebnis geführt. (Das für tiefe Temperaturen entwickelte Verfahren [Abschnitt *b)*] führt zu einem verschwindenden Restwiderstand, wie schon oben erwähnt wurde.) Zahlenmäßig finden HUNTER und NABARRO

$$\Delta \varrho_H = 0{,}259 \cdot 10^{-20}\,\Omega\,\mathrm{cm}^3. \tag{34a}$$

Der Vergleich mit Tabelle 2, wo auch die Resultate für die Behandlung des Problems mit endlichem Abschneideradius [Gl. (32)] aufgeführt sind, läßt erkennen, daß durch die Berücksichtigung des nichtlinearen Gliedes in den Verzerrungen (d.h. eines endlichen Werts von $\varkappa$) der elektrische Widerstand einer Schraubenversetzung auf mindestens das 3fache erhöht wird. Er kommt damit in dieselbe Größenordnung wie derjenige einer Stufenversetzung, so daß die Sonderstellung der Schraubenversetzungen aufgehoben ist.

Das Verzerrungsfeld einer *Stufenversetzung* kann *nicht* als näherungsweise rotationssymmetrisch aufgefaßt werden. Da die Schrödingergleichung in diesem Falle nicht mehr separierbar ist, ist die Methode der Partialwellen nur noch auf ein Teilproblem anwendbar. Das bei Berücksichtigung der nichtlinearen Glieder in den Verzerrungen wohl günstigste Verfahren ist in III, Ziff. 4 skizziert worden. Es besteht darin, den winkelunabhängigen Anteil des Störpotentials streng, den winkelabhängigen Anteil dagegen in BORNscher Näherung zu behandeln.

Man hat zu erwarten, daß durch die Berücksichtigung der nichtlinearen Effekte die HUNTER-NABARROschen Ergebnisse erheblich geändert werden, wenn auch nicht so stark wie bei Schraubenversetzungen. Insbesondere dürfte die Anisotropie des elektrischen Widerstandes senkrecht zur Versetzungslinie vermindert werden. Nach HUNTER und NABARRO (wiederum mit $m^*/m_3 = -0{,}591$, $K = 0$, $a = 3{,}61 \cdot 10^{-8}$ cm und ohne inneren Abschneideradius) beträgt der Zusatzwiderstand *in* der Gleitrichtung

$$\Delta \varrho_1 = 0{,}44 \cdot 10^{-20}\,\Omega\,\mathrm{cm}^3 \tag{34b}$$

und senkrecht zur Gleitebene

$$\Delta \varrho_2 = 1{,}32 \cdot 10^{-20}\,\Omega\,\mathrm{cm}^3 = 3\,\Delta \varrho_1. \tag{34c}$$

$\Delta \varrho_1$ wird sicher durch die Berücksichtigung der nichtlinearen Aufweitung und der damit verbundenen Aufladung des Versetzungszentrums so erhöht, daß es mit $\Delta \varrho_2$ vergleichbar wird. Die Änderung von $\Delta \varrho_2$ ist

* Die Phasenkonstanten sind also in diesem Falle $\eta_n = \frac{\pi}{4} \varkappa_1 \xi \operatorname{sgn} n$ und insbesondere $\eta_0 = 0$.

[32] Siehe Fußnote 2 auf S. 243.

nicht so leicht zu überblicken; sie dürfte sich jedoch in engen Grenzen halten, so daß die zuerst von DEXTER[33] aufgefundene Beziehung $3\,\Delta\varrho_1 = \Delta\varrho_2$ sicherlich ihre Gültigkeit verliert.

4. Diskussion und Vergleich mit experimentellen Daten

a) Diskussion der in III und IV abgeleiteten theoretischen Resultate. Wie schon früher erwähnt wurde, sollen die theoretischen Ergebnisse von Teil III und IV der vorliegenden Serie ihres engen Zusammenhanges wegen gemeinsam diskutiert werden. In III wurde zum ersten Male der *Einfluß von Versetzungen auf die Kristalldichte* quantitativ behandelt. Die Ergebnisse geben sicherlich die Größenordnung des Effekts richtig wieder, wie man durch den in *b)* durchzuführenden Vergleich mit kalorischen Messungen, welche ebenfalls Abschätzungen für die Gesamtzahl der Versetzungen liefern, erkennen kann.

Die in III, Ziff. 2 und 3 gewonnenen Resultate können im Prinzip in mancherlei Hinsicht verbessert werden. Wir zählen die wichtigsten Möglichkeiten auf: 1. Genauere Berücksichtigung der Atomanordnung, die auch bei Schraubenversetzungen Abweichungen von der Zylindersymmetrie der Dilatation ergeben wird. 2. Genauere Behandlung des eigentlichen Versetzungskerns an Stelle der schematischen Betrachtungsweise in III, Ziff. 2. 3. Berechnung des Dichteeffekts für Versetzungen beliebigen Charakters, insbesondere jedoch für Stufenversetzungen. Alle genannten Punkte erfordern detailliertere Kenntnisse der zwischen den Metallatomen wirkenden Kräfte und der Kohäsionsenergie, als sie für die Edelmetalle und die Übergangsmetalle bis heute vorliegen. Derartige Kenntnisse würden es, nebenbei bemerkt, gestatten, auch im Rahmen der vorliegenden Theorie die Konstante K genauer zu bestimmen, als es mit dem hier angewandten halbempirischen Verfahren möglich ist. Die einzige Gruppe von Metallen, bei denen der heutige Stand der Elektronentheorie die Durchführung der obengenannten Verbesserungen gestattete, sind die Alkalimetalle, insbesondere Na und K. Leider besteht bei diesen Metallen nur geringe Aussicht, in absehbarer Zeit experimentelle Daten über die Dichteänderung bei Kaltverformung zu erhalten, so daß wir die betreffenden Rechnungen nicht als lohnend angesehen haben.

Betrachtet man die verschiedenen oben erwähnten bzw. in III, Ziff. 3, besprochenen Korrekturen, so kommt man zu dem Schluß, daß Gl. (35), S. 262 die, Verhältnisse bei den Edelmetallen recht gut wiedergeben sollte. Die genauere Berücksichtigung der Atomanordnung und des Versetzungskerns dürfte ebenso wie die Aufspaltung in Halbversetzungen die Volumänderung ΔV pro Längeneinheit der Versetzungen vermindern. Dem steht eine wohl vergleichbare Erhöhung bei Berück-

[33] DEXTER, D. L.: Phys. Rev. **85**, 936 (1952); **86**, 770 (1952).

sichtigung der Stufenversetzungen entgegen, so daß Gl. (35) für Edelmetalle im Mittel etwa das richtige Ergebnis geben sollte.

Eine gewisse Unsicherheit kommt dadurch herein, daß ΔV noch vom äußeren Abschneideradius R abhängt, dessen Wert durch die Versetzungsdichte N und die Versetzungsanordnung bestimmt ist. Für Abschätzungszwecke dürfte es ausreichen, $R = 10^3 \varrho_0 - 10^4 \varrho_0$ zu setzen. Leider erlaubt der im nächsten Abschnitt vorzunehmende Vergleich mit den Experimenten keine Bestimmung von R, da dieses dabei in erster Näherung herausfällt.

Die Genauigkeit des für die *Widerstandsberechnungen* verwendeten Störpotentials ist bereits in III, Ziff. 4 kurz besprochen worden. Der allein von den *Dilatationen herrührende Anteil* läßt sich durch die FRIEDELsche Bedingung kontrollieren. Die gefundenen Abweichungen von der FRIEDELschen Bedingung sind gering und liegen in dem hauptsächlich interessierenden Bereich unter 10%. Da wir die Streuung der Leitungselektronen am Störpotential ohne größere Vernachlässigungen behandelt haben, dürfte der betreffende Anteil des elektrischen Zusatzwiderstandes eine vergleichbare Genauigkeit besitzen, sofern man die allgemein verwendete Näherung quasifreier Elektronen in der Theorie der Transportvorgänge in Metallen als zulässig ansieht. Anders liegen die Verhältnisse bei dem durch die *Verzerrungsabhängigkeit der effektiven Masse* bedingten Widerstandsanteil, dessen Größe wesentlich unsicherer ist. Wie wir bereits betont haben, haben die verwendeten Werte für m^*/m_3 nur größenordnungsmäßige Bedeutung. Genauere Werte könnten beim heutigen Stand der Theorie für Alkalimetalle berechnet werden, während für die Edelmetalle die Entwicklung verbesserter Rechenmethoden notwendig ist. An diesem Problem wird zur Zeit gearbeitet. Die ungenügende Kenntnis von m^*/m_3 ist für die allgemeinen Ergebnisse dieser Arbeit, die im wesentlichen durch die Wirkungen der Dilatationen bestimmt sind (vgl. Tabelle 2), von keiner allzu großen Bedeutung.

Zu den *allgemeinen Ergebnissen* dieser Arbeit gehören die Resultate über die Temperaturabhängigkeit des Zusatzwiderstandes von Versetzungen, bei denen, wie bei jedem anisotropen Streuer, der Hochtemperaturwiderstand $\Delta \varrho_H$ größer als der Restwiderstand bei tiefen Temperaturen $\Delta \varrho_T$ ist. Mit den in dieser Arbeit benützten Zahlenwerten ergab sich $\Delta \varrho_H / \Delta \varrho_T \approx \frac{3}{2}$, ein Ergebnis, das wohl auch unter etwas abgeänderten Bedingungen für unaufgespaltene Schraubenversetzungen typisch sein dürfte, während man für Stufenversetzungen und insbesondere für aufgespaltene Versetzungen wegen der vergrößerten Anisotropie ein größeres Verhältnis $\Delta \varrho_H / \Delta \varrho_T$ erwartet. Experimentelle Hinweise hierauf werden wir im Anhang kennen lernen.

b) Vergleich mit experimentellen Daten zur Dichteänderung. Zur experimentellen Prüfung der in III gegebenen Theorie der Dichteänderung

verformter Metalle eignet sich besonders die Gegenüberstellung von Messungen der Dichteänderung mit Bestimmungen der in Stufe V freiwerdenden, also in Form von Versetzungen gespeichert gewesenen Energie. Die Linienenergie E_L der Versetzungen enthält ebenso wie die Volumänderung ΔV pro Längeneinheit der Versetzung einen äußeren Abschneideradius, den wir hier R_1 nennen und der von derselben Größenordnung wie der in ΔV auftretende Abschneideradius R ist. Für Schraubenversetzungen ist nach III, Gl. (16)

$$\Delta V = b^2 K \mu; \qquad \mu = \frac{1}{2\pi} \cdot \left(\frac{1}{2} + \log R/\varrho_0\right) \tag{35}$$

und nach dem sog. PEIERLSschen Modell[34]

$$E_L = b^2 G \mu_1; \qquad \mu_1 = \frac{1}{4\pi} (1 + \log R_1/c_1), \tag{36}$$

wo $c_1 \approx \varrho_0 \approx b/3$ und G der Schubmodul ist. Bedeutet Q die pro Masseneinheit des Kristalls in Stufe V freiwerdende, von dem Verschwinden der Versetzungen herrührende Energie und $\Delta D/D$ die dabei auftretende relative Änderung der Kristalldichte D, so besteht zwischen diesen Größen nach den Gln. (35) und (36) der Zusammenhang

$$K = \frac{\mu_1}{\mu} \frac{G}{Q \cdot D} \frac{\Delta D}{D}. \tag{37}$$

In Tabelle 3 wurden die Messungen von CLAREBROUGH, HARGREAVES und WEST[35] unter der Annahme $\mu_1/\mu = 0{,}55$ ausgewertet und zur Ermittlung experimenteller Werte von K benützt. Wie man sieht, hat K die Größenordnung 0,5 bis 1,0, die den theoretischen Überlegungen von III entspricht. Über die Größe von R bzw. R_1 geben die vorstehenden Betrachtungen keine Auskunft. Die in Tabelle 3 verwendeten Daten[35] sind an nicht ganz einheitlichem, jedoch sich ähnlich verhaltendem Material gewonnen. Dies bringt eine gewisse Unsicherheit mit sich, ebenso wie die Tatsache, daß Gl. (36) die Beiträge der „nichtlinearen" Verzerrungen zur Versetzungsenergie nur ungenügend berücksichtigt, und daß die

Tabelle 3. *Experimentelle Ermittlung der Konstanten K aus Dichtemessungen und kalorischen Messungen an tordierten Vielkristalldrähten*

Das Torsionsmaß (d = Durchmesser, l = Länge der Probe, n = Zahl der vollen Drehungen) betrug bei Cu $\frac{n\,d}{l} = 1{,}87$ und bei Ni $\frac{n\,d}{l} = 2{,}34$.

	G [kp/mm²]	Q [cal/Mol]	$\Delta D/D$	D	K
Cu	4400	0,24	$2{,}4 \cdot 10^{-4}$	8,95	0,63
Ni	7600	0,30	$2{,}7 \cdot 10^{-4}$	8,8	1,09

[34] Vgl. z. B. SEEGER, A.: Z. Naturforsch. 9a, 858 (1954), insbesondere Gl. (18).
[35] Siehe Fußnote 18 auf S. 247.

Kupfermeßwerte noch die (nicht sehr großen) Beiträge von Stufe IV mitenthalten. Die größenordnungsmäßige Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment dürfte dadurch nicht zerstört werden.

c) Vergleich mit experimentellen Ergebnissen zur Widerstandsänderung. Im Sinne der Ausführungen in III vergleichen wir zunächst theoretische und experimentelle Werte für das Verhältnis der Änderungen des elektrischen Widerstands und des spezifischen Volumens durch Fehlstellen in Metallen. Tabelle 4 gibt die Änderung des spezifischen Widerstands an, wenn die relative Volumvergrößerung durch Leerstellen oder Versetzungen 1% beträgt. Während man bei den Leerstellen — soweit ein Vergleich zwischen Experiment und Theorie möglich ist — gute Übereinstimmung findet, ist bei den Versetzungen im Falle von Kupfer der experimentelle Wert rund 40mal größer als der theoretische*. Bei Nickel liegen die Verhältnisse ähnlich, da nach der in I gegebenen Theorie der Widerstand einer unaufgespaltenen Versetzung in Nickel 2 bis 4mal größer als in Kupfer ist und die Dichteänderung pro Versetzung bei beiden Metallen von der gleichen Größenordnung ist.

Die Diskrepanz zwischen den theoretischen Werten des Versetzungswiderstands in Cu (insbesondere denjenigen von HUNTER und NABARRO[36] bzw. DEXTER[37], die noch etwas kleiner als die hier verwendeten sind) und den experimentellen Werten, die an Hand von Schätzungen der Versetzungsdichten gewonnen worden waren, ist von verschiedenen Autoren bemerkt worden, z.B. von VAN BUEREN[38], BLEWITT, COLTMAN und REDMAN[39], KOEHLER[40] und BERGHOUT[41]. Daraus hatten VAN BUEREN[38, 42, 43] und JONGENBURGER[44] zunächst geschlossen, daß der Zusatzwiderstand von Kupfer nach Verformung bei der Temperatur der flüssigen Luft ganz überwiegend von Leerstellen und Zwischengitteratomen verursacht und der Versetzungsanteil sehr gering, etwa 10% oder noch weniger, sein müsse. Neuere Untersuchungen[45] über die

---

* Diese Diskrepanz wird durch den in Ziff. 2 erwähnten Beitrag von Leerstellen zu Stufe V in Kupfer nicht nennenswert beeinflußt, wie man durch Vergleich der Angaben (a) und (f) in Tabelle 4 erkennt.

[36] Siehe Fußnote 2 auf S. 243.

[37] Siehe Fußnote 33 auf S. 260.

[38] BUEREN, H. G. VAN: Acta met. **1**, 607 (1953).

[39] Siehe Fußnote 8 auf S. 246.

[40] KOEHLER, J. S.: Impurities and Imperfections, American Society for Metals, Cleveland, Ohio 1955, S. 162.

[41] BERGHOUT, C. W.: Acta met. **4**, 211 (1956).

[42] BUEREN, H. G. VAN: Acta met. **3**, 519 (1955).

[43] Siehe Fußnote 5 auf S. 246.

[44] BUEREN, H. G. VAN, u. P. JONGENBURGER: Nature, **175**, 544 (1955).

[45] Siehe Fußnote 13 auf S. 247. — *Anmerkung bei der Korrektur:* Diese Untersuchungen sind inzwischen zusammengefaßt veröffentlicht worden: H. G. VAN BUEREN, Diss. Leiden 1956.

Erholung in Stufe IV und V (vgl. Ziff. 2) sowie über die Widerstandsänderung im Magnetfeld[42, 46] haben gezeigt, daß diese Auffassung nicht zutrifft.

Wir stellen im folgenden kurz die wichtigsten Argumente für die Zuordnung der gesamten Stufe V zum Verschwinden der Versetzungen und damit für die Richtigkeit der in Tabelle 4 enthaltenen Angaben über den tatsächlichen Versetzungswiderstand in Cu zusammen. Bei einigen experimentellen Untersuchungen[47, 48] wurden Stufe IV und V nicht getrennt. Für die folgende Diskussion ist dies im Rahmen der angestrebten Genauigkeit belanglos.

1. VAN BUEREN und JONGENBURGER[49, 50] haben gezeigt, daß der durch Lagern bei Raumtemperatur nicht zu beseitigende Zusatzwiderstand von verformtem Kupfer (im folgenden mit ϱ_0 bezeichnet und auf die Volumeinheit bezogen) überwiegend Stufe V (Rekristallisation und Härteabnahme) zuzuschreiben ist.

2. Stufe V könnte, wenn man gewisse Stabilitätsschwierigkeiten außer acht läßt, auch noch wesentliche Beiträge durch den elektrischen Widerstand von Leerstellen enthalten, die entweder an die (in Halbversetzungen aufgespaltenen) Versetzungen angelagert sind oder sich zu größeren Hohlräumen koaguliert haben. Dies erscheint als unwahrscheinlich auf Grund der Untersuchungen von BLEWITT, COLTMAN und REDMAN[51] an Einkristallen und von PRY und HENNIG[52] an Vielkristallen, die gezeigt haben, daß ϱ_0 mit der Fließspannung, also letztlich mit der Versetzungsdichte, gesetzmäßig zusammenhängt. Die vorstehend erwähnte Möglichkeit kann jedoch mit Bestimmtheit ausgeschlossen werden durch die Befunde[45, 50] über das Verhalten der Widerstandsänderung im Magnetfeld beim Anlassen von verformtem Kupfer, die gezeigt haben, daß die Abnahme des elektrischen Widerstands in Stufe V ganz dem Verschwinden der Versetzungen zuzuschreiben ist*.

3. Der in Tabelle 4 verwendete Einfluß von Versetzungen auf die Kristalldichte ist sicherlich von der zugrunde gelegten Größenordnung, wie der Vergleich mit den kalorischen Messungen in Tabelle 3 zeigt.

Die vorstehende Diskussion hat gezeigt, daß die in Tabelle 4 zum Ausdruck kommende Diskrepanz zwischen Experiment und Theorie nicht auf einer unzulässigen Interpretation der Experimente beruht, zumal das in Tabelle 4 angegebene Verhältnis $\varrho_0 D/\Delta D$ aus bereits erwähnten Gründen gegen die mit der Stufe IV zusammenhängenden Korrekturen unempfindlich ist.

* Es sei ausdrücklich erwähnt, daß die experimentellen Befunde zur Kleinwinkelstreuung kaltverformter Metalle keineswegs die Annahme von Hohlräumen erforderlich macht, da sie durch die von Versetzungen hervorgerufene Dichteänderung erklärt werden können [SEEGER, A.: Acta met. (im Druck). — Z. Naturforsch. (im Druck)].

[46] BUEREN, H. G. VAN: Colloquim von Plastic Flow and Deformation of Solids, Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1956. — BUEREN, H. G. VAN, u. P. JONGENBURGER: 4. Diskussionstagung über Metallplastizität, Düsseldorf 1956.

[47] Siehe Fußnote 8 auf S. 246.

[48] PRY, R. H., u. R. W. HENNIG: Acta met. **2**, 318 (1954).

[49] Siehe Fußnote 13 auf S. 247.

[50] Siehe Fußnote 46.

[51] Siehe Fußnote 8 auf S. 246.

[52] Siehe Fußnote 48.

Die in Ziff. 3 gegebene theoretische Behandlung unaufgespaltener Versetzungen dürfte ebenfalls ziemlich zuverlässig sein, da wohl alle wesentlichen Effekte berücksichtigt wurden. Außerdem ist das in Tabelle 4 benützte Verhältnis von Widerstand zu Dichteänderung nicht sehr von den zugrunde gelegten Einzelannahmen abhängig.

Man sieht an Hand von Tabelle 4 sofort, daß die vorhergehende Diskrepanz durch eine die Leitungselektronen stark streuende Fehlstellenart,

Tabelle 4. *Theoretische und experimentelle Werte für das Verhältnis der Änderung des spezifischen elektrischen Widerstands und des spezifischen Volumens für Leerstellen und Versetzungen in Kupfer und Nickel.* Als Einheit ist durchweg [$\mu\,\Omega$ cm/% Volumvergrößerung] benützt.

	Leerstelle theor.	Leerstelle exp.	Schraubenversetzung theor.	Isotrope Versetzungsverteilung theor.	Versetzungen exp. (Stufe V)
Cu	1,67 (a)	—	0,1 (d)	~0,06 (e)	2,5 (f) 5 (g)
Ni	4 (b)	6 (c)	—	—	10 (h)

a) Stehle, H., u. A. Seeger: Unveröffentlicht (vgl. I, Ziff. 2).
b) Seeger, A.: Z. Physik **144**, 637 (1956).
c) Clarebrough, L. M., M. E. Hargreaves u. G. W. West. Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **232**, 252 (1955) (vgl. I, Ziff. 3).
d) Tabelle 2 ($\Delta\varrho_H = 0{,}68 \cdot 10^{-20}\,\Omega\,\mathrm{cm}^3$) und III, Ziff. 3. Es wurde angenommen, daß pro Netzebene der Schraubenversetzung $^3/_4$ Atome fehlen.
e) Abgeschätzt aus den Angaben in III, Ziff. 3 und IV, Ziff. 3f. Es wurde angenommen, daß gleich viele Stufen- und Schraubenversetzungen vorhanden sind und daß $^1/_3$ aller Versetzungen keinen Beitrag zum Widerstand gibt.
f) Wie c), inbes. Fig. 2.
g) Smart, jr., J. S., A. A. Smith u. A. J. Phillips: Trans. Americ. Inst. Min. Metallurg. Engrs. **143**, 272 (1941). (Da Widerstands- und Dichtemessungen an verschiedenen Proben gemacht wurden, ist diese Angabe wohl weniger zuverlässig als f.)
h) Wie c), insbes. Fig. 9.

die die Kristalldichte ungeändert läßt, bereinigt werden kann. Wie in III, Ziff. 3 ausgeführt wurde, erfüllt das in aufgespaltenen Versetzungen vorhandene Stapelfehlerband diese Forderung.

Der Vorschlag, daß Stapelfehler wesentlich zum elektrischen Zusatzwiderstand plastisch verformter kubisch-flächenzentrierter Metalle beitragen, wurde wohl zum ersten Male von Broom[53, 54] gemacht und durch Experimente an Ni-Co-Legierungen begründet. Im Zusammenhang mit den im Vorstehenden diskutierten Fragen haben Seeger[55] und

[53] Broom, T.: Proc. Phys. Soc. B **65**, 871 (1952).
[54] Broom, T., u. C. S. Barrett: Acta met. **1**, 305 (1953).
[55] Seeger, A.: Theorie der Gitterfehlstellen. In Handbuch der Physik, Bd. VII/1. Berlin-Göttingen-Heidelberg 1955.

KOEHLER[56] auf die mögliche Bedeutung der Stapelfehler für den elektrischen Widerstand von verformtem Kupfer hingewiesen.

Da, wie wir glauben, alle anderen Möglichkeiten ausgeschlossen werden konnten, kommen wir zum Ergebnis, daß der Versetzungswiderstand in Kupfer und in anderen Metallen mit niedriger Stapelfehlerenergie überwiegend von den Stapelfehlerbändern der aufgespaltenen Versetzungen herrührt. Wir gehen auf einige der sich daran anknüpfenden Fragen im Anhang kurz ein.

Für seine fördernde Unterstützung und für sein reges Interesse an unseren Arbeiten danken wir Herrn Prof. Dr. U. DEHLINGER herzlich. Unser Dank gilt ferner Herrn Dipl. Phys. H. BROSS für anregende Diskussionen.

Anhang

Der elektrische Widerstand von Stapelfehlern und aufgespaltenen Versetzungen

In der vorliegenden Arbeit wurde halbempirisch gezeigt, daß der Hochtemperaturwiderstand von Versetzungen in Kupfer und anderen kubisch-flächenzentrierten Metallen im wesentlichen von der Streuung der Leitungselektronen durch die Stapelfehlerbänder der aufgespaltenen Versetzungen verursacht wird. Eine ausführliche Behandlung der dadurch aufgeworfenen theoretischen und experimentellen Fragen muß einer späteren Darstellung vorbehalten bleiben; wir nehmen in diesem Anhang lediglich einige Punkte vorweg, die in besonders engem Zusammenhang mit dem oben Ausgeführten stehen.

a) Zur Theorie der Elektronenstreuung an Stapelfehlern. Schon in Teil I war erwähnt worden, daß es für das vorliegende Problem wesentlich ist, die Wellenfunktionen der Leitungselektronen nicht als ebene Wellen, sondern als BLOCH-Funktionen anzusetzen. Man findet dann zwei verschiedenartige Beiträge zum Streuvermögen eines Stapelfehlers. Der erste rührt von den Abweichungen her, welche das Potential in den zum Stapelfehler gehörenden Atomzellen gegenüber dem „Normalfall" zeigt. Seine Berechnung erfordert die Lösung eines „self-consistency" Problems, das wir bis jetzt jedoch noch nicht in voll befriedigender Weise behandeln konnten. Der zweite Beitrag hängt mit dem Verlust der vollen Translationssymmetrie des Kristalls infolge der (als starr angenommenen) gegenseitigen Verschiebung der am Stapelfehler zusammenstoßenden Kristallhälften zusammen. Er konnte innerhalb des üblichen Rahmens der Leitfähigkeitstheorie mit Hilfe der Störungsrechnung behandelt werden. Wäre dieser Beitrag allein vorhanden, so wäre der Tieftemperaturwiderstand der Stapelfehler Null. In die Hochtemperaturformel geht, wie zu erwarten, die in einer Atomzelle auftretende Abweichung der Wellenfunktion von einer ebenen Welle ein*. Ihre Auswertung erfordert umfangreiche numerische Detailrechnungen, über die an anderer Stelle berichtet werden wird. Wir begnügen uns hier mit der Angabe einer durch Mitbenützung einer Idee von KLEMENS[31] zu gewinnenden Faustformel für den Zusatzwiderstand senkrecht

---

* Unser Verfahren ist in dieser Hinsicht allgemeiner als das neuerdings von F. J. BLATT, F. S. HAM und J. S. KOEHLER [Bull. Amer. Phys. Soc. **1**, 114 (1956)] angegebene, in das die Wellenfunktion nicht in ihrem ganzen Verlauf, sondern nur durch zwei Parameter eingeht. Wir danken Herrn Dr. BLATT für die briefliche Mitteilung von Einzelheiten.

[56] Siehe Fußnote 40 auf S. 263.

zum Stapelfehlerband, die in der in Ziff. 3 benützten Bezeichnungsweise für einwertige Metalle

$$\Delta \varrho_H = \omega \cdot \lambda \cdot \frac{\hbar \cdot a^3}{e^2} \tag{38}$$

lautet. λa ist die Breite des Stapelfehlerbandes, ω ein zwischen 0,9 und 0,1 liegender numerischer Faktor. Mit dem plausiblen mittleren Wert $\lambda = 6$ gibt Gl. (38) die nach Ziff. 4 richtige Größenordnung für den Versetzungswiderstand in Kupfer.

b) Experimentelle Nachprüfung der Theorie. Zur experimentellen Prüfung der hier vertretenen These, daß der Zusatzwiderstand verformter Metalle niedriger Stapelfehlerenergie überwiegend (zumindest bei hohen Temperaturen) auf die Stapelfehlerbänder aufgespaltener Versetzungen zurückzuführen ist, bieten sich folgende Versuche an:

1. Sind Einkristalle der genannten Metalle unter fast ausschließlicher Betätigung *eines* Gleitsystems verformt worden, so müssen sie (im Hochtemperaturgebiet) einen wesentlich größeren Widerstand senkrecht zur Gleitebene als in der Gleitebene aufweisen, da sich die parallel zum Stapelfehler gerichtete Komponente des Ausbreitungsvektors der Elektronen durch die Streuung am Stapelfehler nicht ändert. Leider liegen zur Widerstandsanisotropie nur Experimente an Aluminium[57] vor, die wegen der hohen Stapelfehlerenergie dieses Metalls nicht zur Klärung der bisher besprochenen Frage herangezogen werden können (vgl. c).

2. Der Versetzungswiderstand (senkrecht zur Gleitebene gemessen oder auch bei isotroper Versetzungsverteilung) sollte unter sonst gleichen Bedingungen um so kleiner sein, je größer die Stapelfehlerenergie des betreffenden Metalls ist. Man vergleiche hierzu Abschnitt c.

3. Rührt der Versetzungswiderstand überwiegend von dem zweiten der oben genannten Mechanismen für die Elektronenstreuung am Stapelfehler her (dies ist eine über das bisherige hinausgehende Annahme), so muß nach dem in a) Gesagten der Tieftemperaturwiderstand wesentlich kleiner als der Hochtemperaturwiderstand sein. Einen experimentellen Hinweis darauf kann man den Ergebnissen von Blewitt, Coltman und Redman[8] über den Tieftemperaturwiderstand gedehnter Kupfer-Einkristalle als Funktion der Fließspannung τ entnehmen.

Der spezifische Widerstand der Stufen IV und V läßt sich hierbei in der Form

$$\Delta \varrho = 9 \cdot 10^{-11} \left(\frac{\tau}{k\,p/\mathrm{mm}^2} \right)^2 [\Omega\,\mathrm{cm}] \tag{39}$$

darstellen, während nach den Beobachtungen von Pry und Hennig[58] (vgl. auch [59]) die entsprechenden (an vielkristallinem Kupfer gemessenen) Hochtemperaturwiderstände wesentlich größer sind. Schätzt man die Versetzungsdichte N aus der Fließspannung mit Hilfe der Faustformel[6] (b = Versetzungsstärke; $\alpha \approx \frac{1}{5}$)

$$\tau = \alpha b G \sqrt{N} \tag{40}$$

---

[57] Sosin, A., u. J. S. Koehler: Phys. Rev. **101**, 972 (1956).

[58] Siehe Fußnote 48 auf S. 264.

[59] Siehe Fußnote 5 auf S. 246.

[60] Seeger: Z. Naturforsch. **9a**, 758 (1954). — *Zusätze bei der Korrektur:* Neuere Ergebnisse (A. Seeger, J. Diehl, S. Mader u. H. Rebstock, Phil. Mag., im Druck) haben gezeigt, daß bei stark verformten Kupfereinkristallen α etwas größer ist als oben angenommen. Die in dieser Arbeit angegebenen experimentellen Werte für den Versetzungswiderstand erhöhen sich dadurch etwas; die hier gemachten Ausführungen bleiben dadurch ungeändert.

ab, so erhält man für den Widerstand einer Versetzung der Länge 1 pro Volumeinheit in Kupfer

$$\Delta \varrho = 4 \cdot 10^{-20}\,\Omega\,\mathrm{cm}^3, \tag{41}$$

während sich aus Hochtemperaturmessungen (Tabelle 4) im Mittel

$$\Delta \varrho = 26 \cdot 10^{-20}\,\Omega\,\mathrm{cm}^3 \tag{41b}$$

ergibt. Es sieht also so aus, als ob der Beitrag der Stapelfehler zum Restwiderstand* verhältnismäßig gering wäre.

c) Elektrischer Widerstand von Versetzungen in Aluminium. Wie bereits erwähnt, sind die quantitativen theoretischen Überlegungen dieser Arbeit eigentlich nicht auf Aluminium anzuwenden, dessen Leitungselektronen ja sicherlich nicht als frei behandelt werden dürfen. Andererseits kann man auf Grund eines Vergleichs des thermischen Widerstands von Aluminium mit demjenigen von Kupfer erwarten, daß der Widerstand von Gitterlücken und Versetzungen (ohne Stapelfehler) in Aluminium etwa eineinhalbmal oder auch doppelt so groß wie bei Kupfer ist. Da die Stapelfehlerbänder aufgespaltener Versetzungen in Aluminium sehr schmal sind, sollte der von Versetzungen herrührende Widerstand von verformtem Aluminium wesentlich kleiner als die bei hohen Temperaturen gemessene Stufe V von vergleichbar verformtem Kupfer sein. Die Beobachtungen von Wintenberger[61] an hochreinem Aluminium und ihr Vergleich mit entsprechenden Messungen an Kupfer legen tatsächlich eine derartige Interpretation nahe.

Aus neuester Zeit liegen Widerstandsmessungen bei 4° K an verformten Aluminiumeinkristallen vor[62]. Die auffallendsten Ergebnisse sind: 1. Der durch die Verformung entstandene Zusatzwiderstand, insbesondere der nach Anlassen bei Raumtemperatur zurückbleibende, den Versetzungen zuzuschreibende Anteil ist innerhalb der Fehlergrenzen isotrop. Dies kann auf Grund unserer Ergebnisse folgendermaßen verstanden werden: Durch Berücksichtigung der nichtlinearen Effekte wird der Unterschied zwischen der Elektronenstreuung durch Stufenversetzungen und Schraubenversetzungen stark reduziert. Man erwartet also keine ausgeprägte Anisotropie innerhalb der Gleitebene. Da Stapelfehler zum Widerstand in verformtem Aluminium wenig beitragen und damit die senkrecht zur Gleitebene sich bewegenden Elektronen keine besonders starke Streuung erfahren, ist das Nichtauftreten einer Anisotropie zumindest größenordnungsmäßig verständlich. Hierzu kommt noch, daß in Anbetracht der starken Neigung von Aluminium zu Doppelgleitung die Gleitung kaum ausschließlich auf ein Gleitsystem beschränkt gewesen sein dürfte.

2. Der auf ein bestimmtes Verhältnis von Fließspannung zu Schubmodul bezogene, durch Versetzungen verursachte Zusatzwiderstand ist von derselben Größenordnung wie bei Tieftemperaturmessungen an Kupfer-Einkristallen[63]. Dies ist nach dem oben Gesagten verständlich, da ja der Beitrag der Stapelfehler unter diesen Bedingungen bei den Cu-Messungen gering ist.

Zusammenfassend kann man sagen, daß auch die bis jetzt noch wenig umfangreichen Messungen an plastisch verformtem Aluminium in das hier gegebene Bild passen und die von uns vertretene Auffassung stützen.

---

* Restwiderstand = Zusatzwiderstand bei tiefen Temperaturen.

[61] Wintenberger, M.: C. R. Acad. Sci. Paris **242**, 128 (1956).

[62] Siehe Fußnote 57 auf S. 267.

[63] Siehe Fußnote 8 auf S. 246.

Zeitschrift für Physik, Bd. 146, S. 269—280 (1956)

From the Division of Pure Physics, National Research Council, Ottawa, Canada

Die Feinstruktur der He^+-Linien 1640 Å und 4686 Å *

Von

G. Herzberg

Mit 8 Figuren im Text

(Eingegangen am 30. Mai 1956)

Die Feinstruktur der He^+-Linien 1640 und 4686 Å ist mit großer Dispersion untersucht worden. Die erhaltenen Spektrogramme zeigen deutlich den Einfluß der Lamb-Verschiebung der $2\,^2S$-, $3\,^2S$- und $4\,^2S$-Niveaus von He^+. Alle gemessenen Aufspaltungen sind innerhalb der Meßgenauigkeit in Übereinstimmung mit den Voraussagen der neuen Quantenelektrodynamik. Eine von Series vermutete anormale Verschiebung des $4\,^2P_{1/2}$-Niveaus ist nicht bestätigt worden. Die Intensitätsverteilung in der Feinstruktur der He^+-Linien zeigt bei niedrigem Druck eine interessante Anomalie: Die Komponenten mit $3\,^2S$ und $4\,^2S$ oberen Zuständen sind relativ 5- bis 15mal stärker als den normalen theoretischen Intensitäten entspricht. Diese Anomalie wird darauf zurückgeführt, daß bei niedrigem Druck die ^2S-Zustände wegen ihrer großen Lebensdauer wesentlich mehr bevölkert sind als ihrem statistischen Gewicht entspricht.

A. Einleitung

Die He^+-Linien haben eine große Rolle in der Entwicklung der Atomphysik gespielt. Die Deutung der Fowler- und Pickering-Serien ebenso wie die Voraussage der ultravioletten He^+-Linien und ihre Auffindung durch Lyman war einer der Triumphe der Bohrschen Theorie. An der Feinstruktur der He^+-Linie 4686 Å ist die Sommerfeldsche Theorie der Feinstruktur entwickelt worden. Mit der Entdeckung der Lamb-Verschiebung im Jahre 1947 hat diese Linie noch mehr an Interesse gewonnen und eine Anzahl von Arbeiten sind ausgeführt worden, um den Ursprung scheinbarer Unstimmigkeiten in den älteren Untersuchungen zu finden[1-4]. Die neueste Untersuchung ist die von Series[4], der wohl diese Linie bisher am vollständigsten aufgelöst hat. Die He^+-Linie 1640 Å ist zuerst von Fowles[5] im Jahre 1948 teilweise aufgelöst worden und es ist der Effekt der Lamb-Verschiebung auf sie beobachtet worden.

---

* Herrn Professor H. Rau zum 75. Geburtstag gewidmet.

[1] (a) Mack, J. E., u. N. Austern: Phys. Rev. **72**, 972 (1947). — (b) Hirschberg, J. G., u. J. E. Mack: Phys. Rev. **77**, 745 (1950).

[2] Kopfermann, H., H. Krüger u. H. Öhlmann: Z. Physik **126**, 760 (1949).

[3] Murakawa, K., u. S. Suwa: J. Phys. Soc. Jap. **7**, 467 (1952).

[4] Series, G. W.: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **226**, 377 (1954).

[5] Fowles, G. R.: Phys. Rev. **73**, 639; **74**, 219 (1948).

Zum Studium der Feinstruktur haben die He^+-Linien gegenüber den H-Linien den Vorteil, daß die Doppler-Verbreiterung bei gleicher Temperatur um einen Faktor 2 verkleinert ist und daß andererseits die Feinstrukturaufspaltung 16mal größer ist.

Im Anschluß an eine Untersuchung der Lamb-Verschiebung des $1\,^2S$-Niveaus von D vermittels einer Präzisionsmessung der Wellenlänge der L_α-Linie[6] war geplant die Verschiebung des $1\,^2S$-Niveaus von He^+ zu bestimmen. Bei vorbereitenden Untersuchungen wurde die Linie 1640 Å mit großer Dispersion erhalten und es schien von Interesse zu sein, sie ebenso wie die 4686 Å-Linie neu zu vermessen. Es hat sich gezeigt, daß die Vorraussagen der neuen Quantenelektrodynamik innerhalb der Meßgenauigkeit erfüllt sind.

B. Experimentelles

Die Lichtquelle zur Untersuchung der He^+-Linie war eine Hohlkathodenröhre, die mit flüssigem Stickstoff gekühlt war und mit gleich-

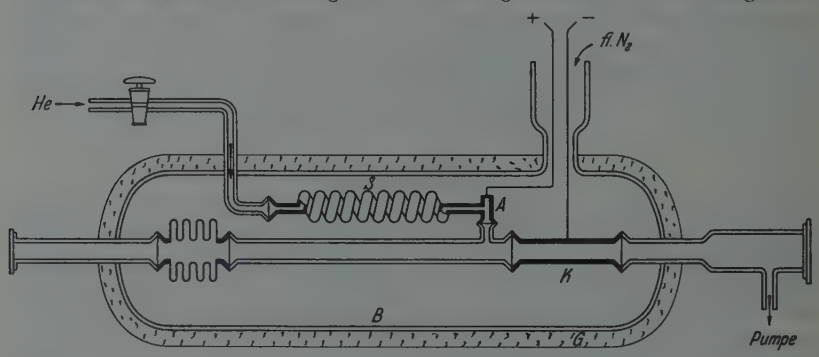


Fig. 1. Hohlkathodenröhre zur Beobachtung der He^+-Linien bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs. Die fett gezeichneten Röhrenteile bestehen aus Cu. K ist die Hohlkathode, A die Anode. Die Cu-Spirale S dient zur Ausgleichung der thermischen Spannung und zur Vorkühlung des eintretenden He. Die mit flüssigem Stickstoff gefüllte äußere Röhre B ist durch Glaswolle (G) isoliert

gerichtetem Wechselstrom von 500 V bei einer Stromstärke von 5 bis 20 ma betrieben wurde. Fig. 1 gibt eine schematische Darstellung dieser Röhre. Über Kokoskohle gereinigtes He strömte durch die Röhre hindurch bei einem Druck der zwischen 0,1 und 6 mm Hg reguliert werden konnte. Zur Untersuchung der 1640 Å-Linie wurde die Entladungsröhre mittels einer LiF-Linse auf den Spalt unseres 3 m-Vakuumspektrographen abgebildet. Die Spektren wurden in der vierten und fünften Ordnung aufgenommen bei einer Dispersion von 0,6 und 0,5 Å/mm. Die Belichtungszeiten variierten zwischen 10 min und 4 Std. Die 4686 Å-Linie wurde in der zweiten Ordnung unseres 10,7 m-Gitters aufgenom-

[6] Herzberg, G.: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **234**, 516 (1956).

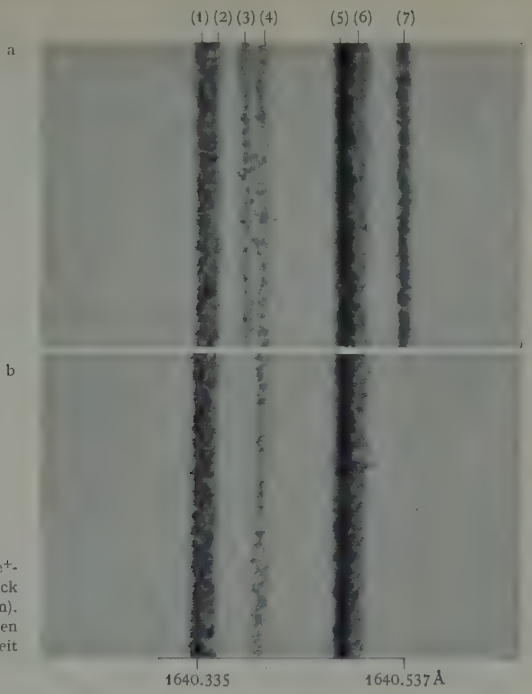


Fig. 2 a u. b. Spektrogramme der He^+-Linie 1640 Å (a) bei niedrigem Druck (0,5 mm) und (b) bei hohem Druck (5 mm). Die angegebenen Wellenlängen haben nur relative, nicht absolute Genauigkeit

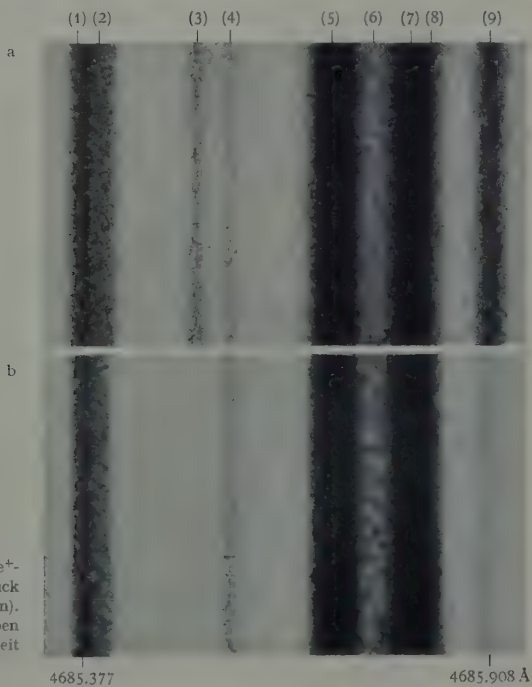


Fig. 3 a u. b. Spektrogramme der He^+-Linie 4686 Å (a) bei niedrigem Druck (0,5 mm) und (b) bei hohem Druck (5 mm). Die angegebenen Wellenlängen haben nur relative, nicht absolute Genauigkeit

men mit einer Dispersion von 0,30 Å/mm. Die Belichtungszeiten waren zwischen 10 min und 6 Std.

Bei Zimmertemperatur wurde nur eine teilweise Auflösung der Feinstruktur erzielt. Bei Kühlung der Röhre mit flüssiger Luft ergab sich eine merkliche Verschärfung der Linien. In Fig. 2 und 3 sind stark

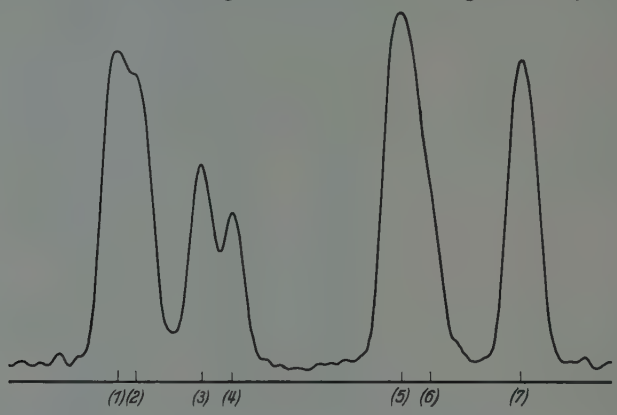


Fig. 4. Photometerkurve der He^+-Linie 1640 Å (Spektrogramm Fig. 2a). Wegen eines starken Schraubenfehlers des Photometers kann diese ebenso wie die folgende Kurve nicht zur Abstandsmessung benutzt werden

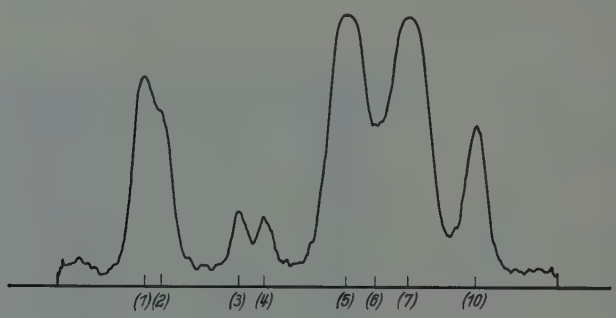


Fig. 5. Photometerkurve der He^+-Linie 4686 Å (Spektrogramm Fig. 3a)

vergrößerte Spektrogramme der beiden Linien für zwei verschiedene Drucke wiedergegeben. Die Platten wurden zum Teil mit einem Abbe-Komparator gemessen, zum Teil mit einem Meßapparat der von Tomkins und Fred[7] am Argonne Laboratorium entwickelt worden ist. In Fig. 4 und 5 sind Photometerkurven der beiden Linien gezeigt. Leider stellte sich heraus, daß das verfügbare Mikrophotometer einen sehr starken Schraubenfehler hatte, so daß Abstandsbestimmungen von den Photometerkurven nicht zu reproduzierbaren Werten führten.

[7] Tomkins, F. S., u. M. Fred: J. Opt. Soc. Amer. **41**, 641 (1951).

C. Feinstruktur und LAMB-Verschiebung

In Fig. 6 und 7 sind Niveauschemata der beiden Übergänge wiedergegeben, in denen die nach den Auswahlregeln möglichen Übergänge eingezeichnet sind. Unter jedem Schema ist das sich ergebende Feinstrukturbild schematisch gezeichnet. Das Termschema ist gegeben durch die DIRAC-Formel mit dem Zusatz der LAMB-Verschiebung[8], d.h. durch

$$T_{n,l,j} = \frac{RZ^2}{n^2}\left[1 + \frac{\alpha^2 Z^2}{n}\left(\frac{1}{j+\frac{1}{2}} - \frac{3}{4n}\right)\right] - \Delta T(n,l,j), \tag{1}$$

wo R die RYDBERG-Konstante für He ist, α die Feinstrukturkonstante und

$$\left.\begin{aligned} \Delta T(n,o,\tfrac{1}{2}) &= \frac{8Z^4}{n^3}\frac{\alpha^3}{3\pi}R_\infty\left(1-\frac{3m}{M}\right)\times \\ &\quad\times\left\{\log\frac{mc^2}{2k_0(n,o)} + \frac{19}{30} + 3\pi Z\alpha\left[\frac{427}{384} - \frac{1}{2}\log 2\right]\right\} \\ \Delta T(n,l,j) &= \frac{8Z^4}{n^3}\frac{\alpha^3}{3\pi}R_\infty\left(1-\frac{3m}{M}\right)\times \\ &\quad\times\left[\log\frac{R}{k_0(n,l)} \pm \frac{3}{8}\frac{1}{(j+\frac{1}{2})(2l+1)}\right]. \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

Hier ist R_∞ die RYDBERG-Konstante für unendliche Masse. Das $\pm$-Zeichen vor dem letzten Glied entspricht $j = l \pm \frac{1}{2}$; k_0 ist die sog. mittlere Anregungsenergie, die für He⁺ die folgenden Werte annimmt[9]:

$$\begin{aligned} k_0(2,0) &= 4\cdot 16{,}6398\cdot R_\infty \\ k_0(3,0) &= 4\cdot 15{,}9214\cdot R_\infty \\ k_0(4,0) &= 4\cdot 15{,}6406\cdot R_\infty \\ k_0(2,1) &= 0{,}97043\cdot R_\infty \\ k_0(3,1) &= 0{,}96253\cdot R_\infty \\ k_0(4,1) &= 0{,}95891\cdot R_\infty \\ k_0(3,2) &= 0{,}99478\cdot R_\infty. \end{aligned}$$

Die aus diesen Formeln folgenden Aufspaltungen sind in Fig. 6 und 7 maßstäblich gezeichnet mit Ausnahme der äußerst kleinen Aufspaltungen $P_{3/2}-D_{3/2}$ und $D_{5/2}-F_{5/2}$, die der Deutlichkeit halber übertrieben gezeichnet werden mußten. Die zu erwartenden Intensitäten sind durch die Höhe der vertikalen Linien im schematischen Spektrum angedeutet (s. jedoch weiter unten).

Gemäß Fig. 6 sollte die 1640 Å-Linie aus 7 Komponenten bestehen. Alle 7 Komponenten können in dem Spektrogramm Fig. 2 und der Photometerkurve Fig. 4 erkannt werden, wenn auch die Komponente (6)

[8] SALPETER, E.E.: Phys. Rev. **89**, 92 (1953) und die dort zitierte Literatur.
[9] HARRIMAN, J.M.: Phys. Rev. (im Druck).

nur mit Mühe zu sehen ist. Dies ist wohl das erstemal, daß eine Linie von der Art der H_α-Linie vollständig aufgelöst worden ist. Gäbe es keine Lamb-Verschiebung, d.h. würden die Niveaus $^2S_{1/2}$ und $^2P_{1/2}$ zusammenfallen, so müßte die Linienkomponente (1) mit (2) und die Linienkomponente (3) mit (4) zusammenfallen. Die in Wirklichkeit beobachtete Aufspaltung gibt eine gute Vorstellung von der Größe und

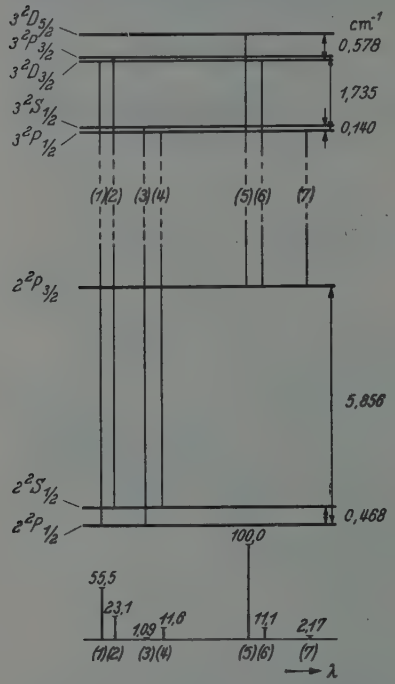


Fig. 6. Niveauschema für die He^+-Linie 1640 Å. Die Höhe der Linien in dem schematischen Spektrum gibt die statistischen Intensitäten

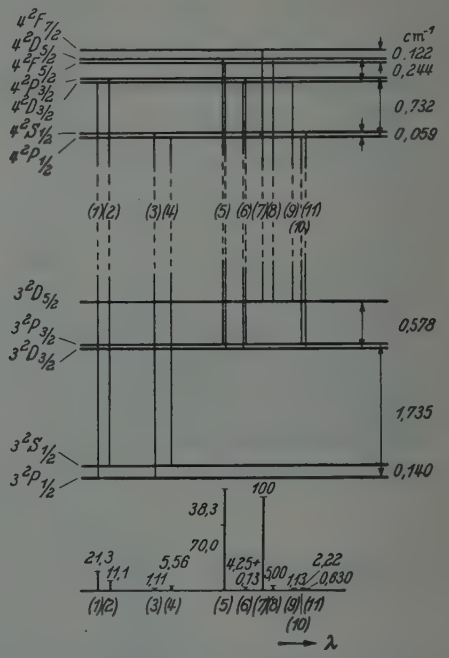


Fig. 7. Niveauschema für die He^+-Linie 4686 Å. Die Höhe der Linien in dem schematischen Spektrum gibt die statistischen Intensitäten

Bedeutung der Lamb-Verschiebung. Besonders die Komponenten (3) und (4) sind sehr deutlich getrennt. Ihr Abstand ist gleich der Summe der Lamb-Verschiebungen des $2\,^2S$- und des $3\,^2S$-Zustandes.

Ich habe nicht versucht die absoluten Wellenlängen der verschiedenen Komponenten zu messen sondern habe nur die Wellenzahlenabstände gemessen. In Tabelle 1 sind die erhaltenen Werte mit den nach der Diracschen und der quantenelektrodynamischen Formel berechneten verglichen. Die Meßgenauigkeit ist kaum besser als $\pm 0{,}02\ \mathrm{cm}^{-1}$ (entsprechend $\pm 0{,}0005$ Å) und innerhalb dieser Genauigkeit besteht vollständige Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Quantenelektrodynamik. Insbesondere die Linienpaare (1)—(2), (3)—(4) und (5)—(7) haben Abstände, die radikal von den Diracschen Werten (bzw. 0, 0 und

Tabelle 1. *Feinstruktur der He^+-Linie 1640 Å*

Komponenten	Beobachtete Linienaufspaltung	Termdifferenz	Theoretische Werte	
			Dirac	Quantenelektrodynamik
	cm^{-1}		cm^{-1}	cm^{-1}
(1)—(2)	$0{,}47_7$	$(2\,^2S_{1/2} - 2\,^2P_{1/2}) - (3\,^2P_{3/2} - 3\,^2D_{3/2})$	0	0,4658
(2)—(4)	$2{,}73_7$	$3\,^2P_{3/2} - 3\,^2P_{1/2}$	1,7312	1,7352
(3)—(4)	$0{,}59_0$	$(2\,^2S_{1/2} - 2\,^2P_{1/2}) + (3\,^2S_{1/2} - 3\,^2P_{1/2})$	0	0,6082
(3)—(7)	$5{,}85_8$	$2\,^2P_{3/2} - 2\,^2P_{1/2}$	5,8428	5,8563
(5)—(7)	$2{,}19_6$	$3\,^2D_{5/2} - 3\,^2S_{1/2}$	2,3082	2,1711

2,308) abweichen. Es muß bemerkt werden, daß für den $2\,^2S$-Zustand kürzlich Novick, Lipworth und Yergin[10] mit einer Mikrowellenmethode eine Verschiebung von 0,46842 cm^{-1} gefunden haben, die mit einer Genauigkeit von besser als 0,1 % mit dem theoretischen Wert übereinstimmt (unter Hinzufügung einiger Korrektionen höherer Ordnung in der theoretischen Formel). Wenn die beiden Komponenten (1) und (2) besser aufgelöst wären, hätte man einen Wert für die $2\,^2S$-Verschiebung erhalten können unabhängig von der $3\,^2S$-Verschiebung. Wenn man Novicks Wert für $2\,^2S$ annimmt, erhält man aus der beobachteten Aufspaltung von (3) und (4) den Wert 0,12 cm^{-1} für $3\,^2S$.

Gemäß Fig. 7 sollte die 4686 Å-Linie aus 11 Komponenten bestehen. Von diesen sind in Fig. 3 und 5 sieben Komponenten klar zu sehen und die Komponente (8) ist angedeutet. Wie bei der 1640 Å-Linie würden die Komponenten (1) und (2) und die Komponenten (3) und (4) zusammenfallen, wenn es keine Lamb-Verschiebung gäbe. Diese Linienpaare sind zuerst von Series klar getrennt worden. Das Spektrum Fig. 3 (s. auch Fig. 5) sieht dem von Series reproduzierten sehr ähnlich und dürfte daher ein ähnliches Auflösungsvermögen haben. Series hat ein Doppel-Fabry-Perot benutzt. Das hier benutzte 10,7 m-Gitter vermeidet die Schwierigkeiten, die eine so ausgedehnte Feinstruktur beim Fabry-Perot bereitet.

In Tabelle 2 sind die beobachteten Abstände mit den aus den theoretischen Formeln folgenden und den von Series gemessenen Werten verglichen. Wiederum zeigen die Linienpaare (1)—(2), (3)—(4), (1)—(3), (7)—(10), (5)—(10) Aufspaltungen, die radikal von den Diracschen Werten abweichen und gut mit den quantenelektrodynamischen Werten übereinstimmen. Der Abstand der Komponenten (3) und (4) gibt direkt die Summe der Lamb-Verschiebungen von $3\,^2S$ und $4\,^2S$. Series erhielt für diesen Abstand im Mittel 0,207 cm^{-1}, ein Wert der um 0,009 größer ist als der theoretische Wert. Da er seine Meßgenauigkeit als $\pm 0{,}003$ ansetzte und da der Abstand der Komponenten (1) und (3) in Überein-

[10] Novick, R., E. Lipworth u. P. E. Yergin: Phys. Rev. **100**, 1153 (1955).

Tabelle 2. *Feinstruktur der He^+-Linie 4686 Å*

Komponenten	Beobachtete Linienaufspaltung		Termdifferenz	Theoretische Werte	
	G. H.	SERIES		DIRAC	Quantenelektrodynamik
	cm^{-1}	cm^{-1}		cm^{-1}	cm^{-1}
(1) — (2)	(0,148)	0,140	$(3\,^2S_{1/2} - 3\,^2P_{1/2}) - (4\,^2P_{3/2} - 4\,^2D_{3/2})$	0	0,1384
(1) — (3)	0,680	0,674	$4\,^2D_{3/2} - 4\,^2S_{1/2}$	0,7303	0,6718
(2) — (4)	0,731	0,740	$4\,^2P_{3/2} - 4\,^2P_{1/2}$	0,7303	0,7320
(3) — (4)	0,199	0,207	$(3\,^2S_{1/2} - 3\,^2P_{1/2}) + (4\,^2S_{1/2} - 4\,^2P_{1/2})$	0	0,1986
(3) — (10)	1,732	1,735	$3\,^2P_{3/2} - 3\,^2P_{1/2}$	1,7312	1,7352
(5) — (10)	0,917	0,922	$4\,^2D_{5/2} - 4\,^2S_{1/2}$	0,9738	0,9158
(7) — (10)	0,458	0,469	$(4\,^2F_{7/2} - 4\,^2S_{1/2}) - (3\,^2D_{5/2} - 3\,^2P_{3/2})$	0,5185	0,4618

stimmung mit der Erwartung herauskam, glaubte er eine anormale Lage des $4\,^2P_{1/2}$-Niveaus gefunden zu haben. Meine Messungen haben, ebenso wie die von SERIES, eine ziemlich starke Streuung; jedoch liegt keiner meiner Einzelwerte so hoch wie der SERIESsche Mittelwert. Der Mittelwert meiner Messungen mit einem ABBE-Komparator ist 0,199, der Mittelwert der Messungen mit dem TOMKINS-FREDschen Meßapparat ist 0,193 cm^{-1}. Innerhalb der Meßgenauigkeit besteht Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert: Die von SERIES vermutete Anomalie in der Lage des $4\,^2P_{1/2}$-Zustandes wird *nicht* bestätigt. In der Tat scheint es ja nicht sehr wahrscheinlich, daß Abweichungen von der Formel (1) für $4\,^2P_{1/2}$ auftreten, wenn keine Abweichungen für $2\,^2P_{1/2}$ und $3\,^2P_{1/2}$ bemerkbar sind.

In Tabelle 3 sind die aus den Messungen dieser und früherer Arbeiten folgenden LAMB-Verschiebungen der $n\,^2S$-Niveaus des He^+ zusammengestellt und mit den theoretischen Werten verglichen. In keinem Fall ist, ebensowenig wie beim H und D, eine Abweichung von der Theorie sichergestellt.

Tabelle 3. LAMB-*Verschiebungen in He^+*

	Beobachtet		Berechnet nach (2)
	diese Arbeit	von anderen Autoren*	
$1\,^2S_{1/2}$	—	—	3,594
$2\,^2S_{1/2} - 2\,^2P_{1/2}$	$(0{,}48_0)$	0,46842 N.L.Y.	0,4686**
$3\,^2S_{1/2} - 3\,^2P_{1/2}$	$(0{,}12_1)$ †, $(0{,}14_7)$ ††	0,139 S.	0,1396
$4\,^2S_{1/2} - 4\,^2P_{1/2}$	$0{,}05_9$ ***	0,067 S.***	0,0590

* N.L.Y. = NOVICK, LIPWORTH und YERGIN[10]; S. = SERIES[4].

** NOVICK u. Mitarb.[10] geben unter Mitberücksichtigung von Korrektionen höherer Ordnung den theoretischen Wert $0{,}46843_0$.

*** Unter Annahme des theoretischen Wertes für $3\,^2S_{1/2} - 3\,^2P_{1/2}$.

† Unter Annahme des theoretischen Wertes für $2\,^2S_{1/2} - 2\,^2P_{1/2}$.

†† Dieser Wert beruht auf der Messung der unvollständig getrennten Komponenten (1) und (2) der Linie 4686 Å.

D. Eine Intensitätsanomalie

Es ist schon von SERIES bemerkt worden, daß auf seinen Aufnahmen die Komponenten (3) und (10) der 4686 Å-Linie eine anomal hohe Intensität haben. Die Komponenten (3) und (4) haben auf seinem Spektrogramm ähnlich wie in Fig. 3a und 5 etwa gleiche Intensität, während sie, berechnet nach der DIRACschen Theorie ein Intensitätsverhältnis 1:5 haben sollten. Gleichzeitig ist die Intensität der Komponente (10) die kleiner als (4) sein sollte, selbst wenn sie nicht von (9) und (11) aufgelöst ist, beträchtlich größer, als nach der DIRACschen Theorie zu erwarten ist. Die Erwartungswerte der Intensitäten sind berechnet auf Grund der statistischen Gewichte der Feinstrukturniveaus. Wie schon SERIES bemerkt hat, erhält man Übereinstimmung der beobachteten mit den theoretischen Intensitäten, wenn man annimmt, daß das $4\,^2S_{1/2}$-Niveau um einen beträchtlichen Faktor mehr bevölkert ist, als der statistischen Verteilung entspricht.

Eine ganz entsprechende Intensitätsanomalie ist auf dem Spektrogramm der 1640 Å-Linie (Fig. 2a und 4) zu sehen, wenn man sie mit dem theoretischen Bild Fig. 5 vergleicht. Hier sind es die Komponenten (3) und (7), die eine anormal große Intensität haben. Diese Komponenten sind die einzigen, die den $3\,^2S_{1/2}$-Zustand als oberen Zustand haben und man kann wiederum das ganze Intensitätsbild verstehen, wenn man annimmt, daß das $3\,^2S_{1/2}$-Niveau stark übervölkert ist. Die Anomalie scheint hier noch stärker zu sein, denn, obwohl hier die Komponente (3) nur $^1/_{10}$ der Intensität von (4) haben sollte, erschien sie etwa von gleicher Intensität.

Es hat sich nun herausgestellt, daß bei Druckerhöhung in der Hohlkathodenentladung sich die Intensität der Komponenten (3) und (10) von 4686 Å und (3) und (7) von 1640 Å der vorausgesagten Intensität annähert. Das wird durch die Spektrogramme Fig. 2b und 3b gezeigt, die bei einem Druck von 5 mm aufgenommen sind. Die Erniedrigung der Intensität der fraglichen Komponenten relativ zu den anderen um einen beträchtlichen Faktor ist klar sichtbar. Andererseits findet man bei einer Druckerniedrigung, daß die Anomalie noch verstärkt werden kann, derart daß die Komponente (3) sowohl von 4686 Å wie von 1640 Å sogar stärker als (4) ist.

Derselbe Intensitätseffekt kann bei gegebenem Druck auch durch Änderung der Stromstärke erhalten werden. Wenn z.B. bei niedrigem Druck (0,5 mm) die Stromstärke erhöht wird, so ist die Intensität der fraglichen Komponenten weniger groß, die Anomalie wird vermindert.

Intensitätsanomalien, die mit der hier besprochenen verwandt sind, sind beim Wasserstoff vor vielen Jahren beobachtet und diskutiert worden. Die beiden Komponenten von H_α [d.h. die unaufgelösten Komponenten (1)—(4) auf der einen und (5)—(7) auf der anderen Seite, s. Fig. 6] zeigen

ein Intensitätsverhältnis, das merklich vom theoretischen Verhältnis abweicht und diese Abweichung verschwindet allmählich mit zunehmendem Druck. BETHE[11] hat diese Abweichung auf die Tatsache zurückgeführt, daß die Anregungsfunktion der P-Zustände sehr viel höher liegt als die der S-Zustände. Dieser Umstand führt zu einer Vergrößerung des Intensitätsverhältnisses von kurz- und langwelligen Komponenten, da die P-Zustände des oberen Zustandes ausschließlich zur kurzwelligen Komponente beitragen (s. Fig. 6). Da die H_α-Linie bisher nicht vollständig aufgelöst ist, kann der Effekt der Anregungsfunktion nicht im einzelnen verfolgt werden. Jedenfalls wirkt *dieser* Effekt in der entgegengesetzten Richtung zu dem bei He^+ beobachteten Intensitätseffekt.

Tabelle 4. *Lebensdauer der ersten angeregten Zustände von H und He^+*

Zustand	Lebensdauer	
	H	He^+
$2\,^2S$	0,1215 sec *	0,0022 sec **
$2\,^2P$	$0{,}1596 \times 10^{-8}$ sec	$0{,}0009972 \times 10^{-8}$ sec
$3\,^2S$	$15{,}839 \times 10^{-8}$ sec	$0{,}9894 \times 10^{-8}$ sec
$3\,^2P$	$0{,}5271 \times 10^{-8}$ sec	$0{,}03293 \times 10^{-8}$ sec
$3\,^2D$	$1{,}5467 \times 10^{-8}$ sec	$0{,}09663 \times 10^{-8}$ sec
$4\,^2S$	$22{,}657 \times 10^{-8}$ sec	$1{,}4154 \times 10^{-8}$ sec
$4\,^2P$	$1{,}2305 \times 10^{-8}$ sec	$0{,}07687 \times 10^{-8}$ sec
$4\,^2D$	$3{,}6149 \times 10^{-8}$ sec	$0{,}2258 \times 10^{-8}$ sec
$4\,^2F$	$7{,}2527 \times 10^{-8}$ sec	$0{,}4531 \times 10^{-8}$ sec

BETHE erwähnt bei der Diskussion der Intensitätsverhältnisse der BALMER- und PASCHEN-Linien noch einen zweiten Effekt, der besonders bei niedrigem Druck Abweichungen von der normalen theoretischen Intensitätsverteilung hervorrufen kann: die normalen theoretischen Intensitäten sind berechnet unter der Annahme, daß die Anzahl der in den verschiedenen angeregten Zuständen befindlichen Atome im Zeitmittel durch die statistischen Gewichte gegeben ist. Das ist aber nur der Fall, wenn der Druck genügend hoch ist, so daß sich während der Lebensdauer der angeregten Atome statistisches Gleichgewicht einstellen kann, oder wenn die Stromstärke genügend hoch ist, so daß Elektronenstöße statistisches Gleichgewicht bewirken. Bei niedrigem Druck und kleiner Stromstärke hängt die Wahrscheinlichkeit ein Atom in einem bestimmten angeregten Zustand zu finden außer vom statistischen Gewicht auch noch von der Lebensdauer des angeregten Zustandes und der Anregungswahrscheinlichkeit ab. Bei gleicher Anregungswahrscheinlichkeit sind die normalen theoretischen Intensitätsverhältnisse mit dem Verhältnis

* Entspricht der Emission von zwei Lichtquanten nach BREIT und TELLER [Astrophys. J. **91**, 215 (1940)]. Der numerische Wert ist der von SPITZER und GREENSTEIN gegebene [Astrophys. J. **114**, 407 (1951)].

** NOVICK u. Mitarb.[10].

[11] BETHE, H. A.: In GEIGER-SCHEEL, Handbuch der Physik, 2. Aufl., Bd. 24, Teil I, S. 463. 1933.

der Lebensdauern zu multiplizieren. Die theoretischen Lebensdauern der hier betrachteten Zustände sind sowohl für H wie für He^+ in Tabelle 4 angegeben. Damit erhält man Intensitäten, die von BETHE als *dynamische* Intensitäten bezeichnet worden sind und die in Fig. 8 a und b graphisch dargestellt und mit den normalen statistischen Intensitäten verglichen sind. Die Figuren gelten allgemein für wasserstoffähnliche Ionen. Wie man sieht, ist die Intensität der Komponenten (3) und (7) des Überganges $n=3 \rightarrow n=2$ und (3) und (10) des Überganges $n=4 \rightarrow n=3$ wegen der verhältnismäßig großen Lebensdauer der S-Zustände um ein vielfaches größer als der statistischen Verteilung ent-

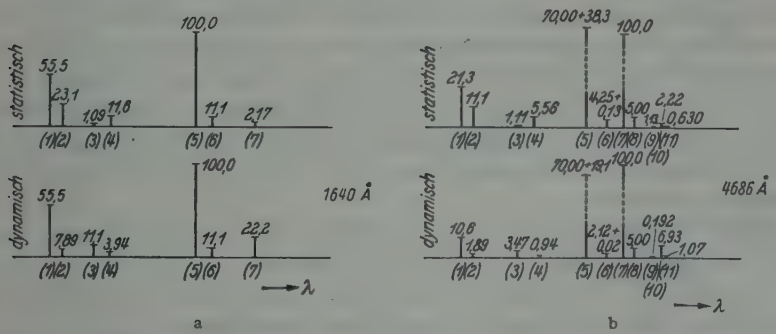


Fig. 8 a u. b. Vergleich der dynamischen und der statistischen Intensitäten für die He^+-Linien 1640 und 4686 Å. Für die Linie 4686 Å sind die beiden stärksten Komponenten im halben Maßstab gezeichnet

spricht. Damit ist jedenfalls eine halbquantitative Erklärung der beobachteten Anomalie gegeben. In den engen Dubletts (3), (4) ist jetzt die Komponente (3) die stärkere wie es bei den tiefsten Drucken experimentell gerade der Fall ist, wenn auch nicht ganz in dem theoretischen Ausmaß.

Die verbleibenden Abweichungen der bei niedrigem Druck beobachteten Intensitäten von den neu berechneten dynamischen Intensitäten sind darauf zurückzuführen, daß bei der Berechnung angenommen wurde, daß die Anregungsfunktionen von S-, P-, D- und F-Zuständen dieselben sind, während nach BETHE[11] und BATES, FUNDAMINSKY, LEECH und MASSEY[12] die P-Niveaus eine viel höhere Anregungsfunktion haben als S, D, F. Das hat zur Folge, daß die Komponenten (2) und (4) von 1640 Å und (2), (4), (6), (9) und (11) von 4686 Å entsprechend verstärkt werden. Wenn der Verstärkungsfaktor den Wert 2 hätte, würde das gerade zu ungefährer Übereinstimmung zwischen Theorie und Beobachtung bei niedrigem Druck führen. Jedenfalls geht mit zunehmendem Druck die Intensitätsverteilung ganz eindeutig in die statistische

[12] BATES, D. R., A. FUNDAMINSKY, J. W. LEECH u. H. S. W. MASSEY: Phil. Trans. Roy. Soc. Lond. **243**, 117 (1950).

Verteilung über. Der Druck, bei dem dies geschieht, etwa 5 mm, kann dazu dienen den Wirkungsquerschnitt für Zusammenstöße abzuschätzen, die das statistische Gleichgewicht herbeiführen. Da bei 5 mm Druck und der Temperatur von flüssigem Stickstoff die Zeit zwischen gaskinetischen Zusammenstößen 0,018 μsec beträgt, während die Lebensdauer des $3\,^2S$-Zustandes von He^+ 0,010 μsec beträgt, folgt ein Wirkungsquerschnitt, der mehr als doppelt so groß wie der gaskinetische sein muß.

Die Lebensdauer der angeregten Zustände von H und D ist sehr nahe 16mal so groß wie für He^+ (siehe Tabelle 4). Es ist daher zu vermuten, daß die Komponenten mit ^2S oberen Zuständen bei H und D normale Intensitäten haben, außer bei extrem niedrigen Drucken. Da die P- und D-Zustände eine etwa 10mal kleinere Lebensdauer haben als die S-Zustände, kann der Effekt der Anregungsfunktion noch bei wesentlich höheren Drucken bemerkbar sein als der Effekt der langen Lebensdauer der S-Zustände. Die beobachteten Intensitätsänderungen von H_α mit dem Druck sind daher vermutlich allein durch die Anregungsfunktion bedingt.

Beim Li^{++} wird man wegen der noch 5mal kleineren Lebensdauer als beim He^+ bei noch höheren Drucken die dynamische Intensitätsverteilung erwarten. Eine Untersuchung der Feinstruktur einiger Li^{++}-Linien ist im hiesigen Laboratorium in Angriff genommen worden.

Die Tatsache, daß die Intensitätsverteilung in der Feinstruktur von den experimentellen Bedingungen abhängt, macht die genaue Berechnung des Schwerpunktes von unaufgelösten Linienpaaren sehr schwierig. Manche Unstimmigkeiten in der Literatur der Feinstruktur der H- und He^+-Linien sind aller Wahrscheinlichkeit nach auf diese Ursache zurückzuführen.

Quantitative Intensitätsmessungen sind mit den vorliegenden Platten nicht ausgeführt worden. Um das der Mühe Wert zu machen, muß noch größere Dispersion angewandt werden. Der hier geplante 10,7 m-Vakuumgitterspektrograph wird dies für die 1640 Å-Linie des He^+ leisten können.

Herrn J. Shoosmith bin ich für unermüdliche Hilfe zu großem Dank verpflichtet. Herrn Dr. M. Fred danke ich für die Ausführung einiger Messungen mit seinem neuen Meßapparat.

Zeitschrift für Physik, Bd. 146, S. 281—294 (1956)

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Marburg a. d. Lahn

Zur Ausbreitung der Entladung in selbstlöschenden Zählrohren. I*

Von

ERICH HUSTER und ERHART ZIEGLER

Mit 5 Figuren im Text

(Eingegangen am 4. Mai 1956)

Nach der Theorie von KORFF und PRESENT sollen die in der Entladung selbstlöschender Zählrohre entstehenden Photonen im Zählgas stark absorbiert werden und die Entladung durch Photoeffekt im Gas längs des Drahtes ausbreiten. Die bisherigen Bestimmungen des Absorptionskoeffizienten führten jedoch zu Widersprüchen. Experimentelle Nachprüfung mit zwei Methoden zeigte, daß in der Entladung Photonen entstehen, die vom Zählgas praktisch nicht absorbiert werden und noch in großer Entfernung Zählrohrentladungen durch Photoeffekt an der Wand zünden können. Ihre Anzahl reicht aus, den Entladungsmechanismus entscheidend zu beeinflussen. Im Gegensatz zur bisherigen Theorie wird deshalb angenommen, daß diese Photonen allein die Entladung längs des Zählrohres ausbreiten. In einer weiteren Arbeit wird gezeigt werden, daß nicht nur keines der bisher bekannten Experimente dieser Annahme widerspricht, sondern daß durch sie die bisherigen Widersprüche sich auflösen.

A. Einführung und Problemstellung

Die Theorie von KORFF und PRESENT[1] erklärt, warum die Entladung eines Zählrohres ohne äußere Schaltmittel von selbst wieder erlischt, wenn man der Gasfüllung einen relativ geringen Prozentsatz eines geeigneten organischen Dampfes („Löschdampf") beimengt. Die Theorie behauptet darüber hinaus, daß der Mechanismus der Entladungsausbreitung längs des Zählrohres in solchen selbstlöschenden Zählrohren sich von dem in nichtselbstlöschenden unterscheide.

Die Entladung möge durch ein Elektron gezündet werden. Es erzeugt am Draht eine Lawine aus Ionen und angeregten Atomen und Molekülen. Die von diesen emittierten Photonen lösen im nichtselbstlöschenden Zählrohr Photoelektronen an der Kathode aus, die weitere Lawinen erzeugen, usf. Im selbstlöschenden Zählrohr dagegen werden nach der Theorie von KORFF und PRESENT die Photonen bereits in geringer Entfernung vom Draht vom Löschdampf absorbiert. Die meisten der absorbierenden Moleküle zerfallen strahlungslos in neutrale

* Vorgetragen auf der Tagung der Physikalischen Gesellschaften Hessen-Mittelrhein und Württemberg-Baden-Pfalz am 30. 4. 1954 [E. HUSTER u. E. ZIEGLER: Phys. Verh. **5**, 65 (1954)].

[1] KORFF, S. A., u. R. D. PRESENT: Phys. Rev. **65**, 274 (1944).

Bruchstücke (Prädissoziation), doch werden außerdem genügend viele Photoelektronen erzeugt, die neue Lawinen auslösen. Danach breitet die Entladung sich im nichtselbstlöschenden Zählrohr durch Photoeffekt *an der Wand*, im selbstlöschenden dagegen durch Photoeffekt *im Gas* innerhalb einer engen drahtnahen Zone aus. In beiden Fällen ist nach beendeter Ausbreitung der Draht von einem Schlauch positiver Ionen umgeben. — Die folgende Arbeit betrifft nur den Ausbreitungsmechanismus; die Theorie der Löschung wird von ihren Ergebnissen in keinem Punkt berührt.

Die Annahme, daß alle Photonen, deren Energie zu Photoeffekt an der Kathode ausreicht, vom Löschdampf stark absorbiert werden, folgt nicht aus der Theorie der Entladungslöschung. Sie wird vielmehr durch davon unabhängige Experimente nahegelegt, die wir später besprechen werden. Versuche, den Absorptionskoeffizienten μ selbstlöschender Gasmischungen zu messen, führten jedoch zu widerspruchsvollen Ergebnissen. So fanden ALDER et al.[2] den Wert $\mu = 640\ \mathrm{cm}^{-1}$, bezogen auf 760 Torr Alkohol. LIEBSON[3] dagegen konnte seine Messungen nur deuten, wenn er die Absorption nicht dem Löschdampf, sondern dem „Grundgas" zuschrieb. Er fand $\mu \approx 50\ \mathrm{cm}^{-1}$, bezogen auf 760 Torr Argon. Der Löschdampf trägt nach LIEBSON zur Absorption praktisch nicht bei, er verringert lediglich die Anzahl der in der Entladung entstehenden Photonen. CRAGGS und Mitarbeiter[4,5] endlich fanden in reinem Argon eine sehr schwache Absorption, in Methan eine stärkere, die weitaus stärkste aber in Gemischen beider Gase. So war die Absorption in reinem Methan schwächer als in einem Argon-Methangemisch mit nur 10% Methan und mit gleichem Gesamtdruck.

Die Absorptionsmessungen sind somit voller Widersprüche. Außerdem aber zeigten zahlreiche Experimente, daß auch bei selbstlöschenden Zählrohren in der Entladung Photonen großer Reichweite auftreten, die die Entladung beeinflussen. So fanden CRAGGS und Mitarbeiter Photonen, die Photoelektronen aus der Kathode auslösten. Die Verfasser scheinen anfänglich eine Beteiligung dieser Photonen an der Entladungsausbreitung für möglich gehalten zu haben[4], später jedoch weisen sie ausdrücklich darauf hin, daß ihr Befund nicht im geringsten der allgemeinen und vernünftigen Annahme widerspreche, daß die Entladung sich durch Photoeffekt im Gas nahe dem Draht ausbreite[5]. Weiter fanden JÜRGENSEN und WEISS[6], daß in einem Zähler mit mehreren

---

[2] ALDER, F., E. BALDINGER, P. HUBER u. F. METZGER: Helv. phys. Acta **20**, 73 (1947).

[3] LIEBSON, S.H.: Phys. Rev. **72**, 602 (1947).

[4] CRAGGS, J.D., u. A.A. JAFFE: Phys. Rev. **72**, 784 (1947).

[5] BALAKRISHNAN, C., J.D. CRAGGS u. A.A. JAFFE: Phys. Rev. **74**, 410 (1948).

[6] JÜRGENSEN, J., u. H.M. WEISS: Z. Naturforsch. **6a**, 694 (1951).

parallel ausgespannten Drähten (Abstand 9 mm) ein hoher Bruchteil der Entladungen von einem Draht zum übernächsten übersprang, obwohl der dazwischen gelegene Draht auf −550 V gegen die Kathode lag, und obwohl die Löschdampfdrucke höher waren als allgemein üblich ist*. Sie weisen darauf hin, daß es kaum möglich scheint, für das Überspringen den gleichen Mechanismus verantwortlich zu machen, der nach der Theorie die Ausbreitung der Entladung längs des Drahtes verursacht. Auch ist die von ihnen gemessene Abhängigkeit der Koinzidenzraten vom Löschdampfdruck nicht mit dem von ALDER et al. gefundenen Absorptionskoeffizienten vereinbar.

Schon die bei Beginn der vorliegenden Arbeit bekannten Widersprüche und Unstimmigkeiten ließen eine erneute Untersuchung angebracht erscheinen.

B. Apparatur, Messungen

I. Messungen mit dem Linsenzählrohr

1. Die „Lokalisationsexperimente". Auf verschiedene Weisen kann man am Zähldraht eine Strecke erzeugen, auf der sich keine Entladung ausbilden kann. STEVER[7] brachte eine Glasperle auf den Draht, WILKENING und KANNE[8] nahmen statt der Glasperle andere Isolatoren oder schoben Isolatorringe in die Kathode ein oder unterbrachen die Kathode senkrecht zur Zählrohrachse. Wird nun das Zänlrohr an einem Ende gezündet, so überspringt die Entladung bei nichtselbstlöschender Füllung das „Hindernis", bei selbstlöschender reißt sie kurz davor ab. Mit steigender Zählrohrspannung und abnehmender Breite des „Hindernisses" steigt der für die „Lokalisierung" der Entladung erforderliche Löschdampfdruck. WILKENING und KANNE[8] erklären alle diese Befunde einheitlich damit, daß die Entladungsphotonen so stark absorbiert werden, daß sie die entladungsfreie Strecke nicht überbrücken können. Diese Auffassung wurde von KORFF und PRESENT[9] übernommen und ist einer der stärksten Gründe für ihre Annahme, die Ausbreitungsmechanismen in den beiden Zählrohrtypen seien verschieden. (Nach CURRAN und RAE[10] wirkt eine Metallperle auf dem Draht ebenso wie eine Glasperle. Deshalb nehmen wir, abweichend von WILKENING und KANNE, an, daß eine Glasperle auf dem Draht sich nicht in der Entladung negativ auflädt, sondern wegen des starken Feldes das Potential

* Auf diese Arbeit wurden wir nach Abschluß unserer Untersuchung durch Herrn Professor E. SCHOPPER, MPI, Hechingen i. Hohenzollern, aufmerksam gemacht.

[7] STEVER, H.G.: Phys. Rev. **61**, 38 (1942).

[8] WILKENING, M.H., u. W.R. KANNE: Phys. Rev. **62**, 534 (1942).

[9] KORFF, S.A., u. R.D. PRESENT: Phys. Rev. **65**, 274 (1944).

[10] CURRAN, S.C., u. E.R. RAE: J. Sci. Instrum. **24**, 233 (1947).

des Drahtes annimmt. Nur dann erzeugt sie eine entladungsfreie Strecke, die größer ist als ihre Ausdehnung in Drahtrichtung.)

Alle „Lokalisationsexperimente" wurden also durch die Annahme starker Absorption der Entladungsphotonen im Löschdampf gedeutet. Der Wert des Absorptionskoeffizienten läßt sich jedoch aus ihnen nicht ableiten. Die Angaben darüber, wie die Durchzündewahrscheinlichkeit von der Zählspannung und vom Mischungsverhältnis der Füllgase abhängt, reichen dazu nicht aus, und da sich bei Änderung einer dieser Größen die Länge der entladungsfreien Strecke und die Zahl und Energieverteilung der je cm Draht entstehenden Photonen *gleichzeitig* ändern, wäre ein sicherer Schluß in jedem Fall schwierig.

Bei dem im folgenden beschriebenen, von WALCHER vorgeschlagenen „Linsenzählrohr"* dagegen kann die Länge der entladungsfreien Strecke variiert werden, ohne daß die Betriebsbedingungen in den übrigen Rohrteilen sich ändern. Mit diesem Rohr versuchte MEINECKE[11] Absorptionskoeffizienten zu bestimmen.

2. Das Linsenzählrohr. Das Linsenzählrohr besteht aus einem zweifach unterteilten Messingrohr (Fig. 1). An den mittleren Teil C, die

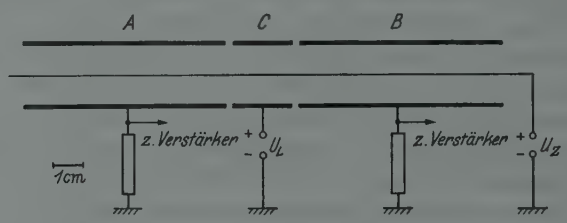


Fig. 1. Das Linsenzählrohr

„Linse", wird eine gegen die äußeren Teile A und B positive Spannung U_L gelegt, die eine entladungsfreie Strecke $2s$ erzeugt. Ändert man U_L bei konstanter Zählspannung U_Z an A und B, so ändert sich $2s$. Die Zahl der Photonen aber, die bei einer Entladung je cm Draht in A und B entstehen, sollte nahezu konstant bleiben. Ist N_0 die Zahl der in A erzeugten Entladungen, N_k die Zahl der Durchzündungen von A nach B, d.h. der Koinzidenzen, so kann man aus der Abnahme der Koinzidenzrate N_k/N_0 mit steigendem U_L auf den Absorptionskoeffizienten schließen, wenn man den Zusammenhang zwischen U_L und $2s$ kennt.

Um ihn zu erhalten, berechneten MEINECKE und WALCHER[11] zunächst den Verlauf der Äquipotentialflächen in Abhängigkeit von U_Z und U_L. Als Grenzen der entladungsfreien Strecke $2s$ nahmen sie dann einmal die Stellen an, an denen die Feldstärke unter die Zündfeldstärke sinkt,

* Der Name wurde wegen der äußeren Ähnlichkeit mit einer elektrostatischen Rohrlinse gewählt.

[11] MEINECKE, G.: Marburger Diplomarbeit 1951.

die man aus der Einsatzspannung des ungestörten Zählrohres ermitteln kann, einmal die Stellen, an denen in einer Entfernung von 70 freien Elektronenweglängen vom Draht die Potentialdifferenz von 400 V gegen die Drahtoberfläche besteht (Zündbedingung von SVEN WERNER[12]). Die Ergebnisse beider Rechnungen wichen etwas voneinander ab. (Eine nähere Diskussion erübrigt sich wegen der späteren experimentellen Ergebnisse.)

3. Meßergebnisse und Folgerungen. Fig. 2 zeigt eine Messung MEINECKEs an einem Gemisch von 90 Torr Argon und 10 Torr Alkohol bei zwei verschiedenen Zählspannungen. Ausgewertet wurde unter der Annahme, daß die Entladung sich ausschließlich durch Photoeffekt im Gas ausbreitet und die Absorption dem Alkohol zuzuschreiben ist. Die Abnahme von N_k/N_0 mit zunehmender Linsenspannung U_L, d.h. mit zunehmender Länge von $2s$, hängt dann außer vom Absorptionskoeffizienten μ von der mittleren Zahl N_p der Photonen ab, die zur Erzeugung eines Photoelektrons erforderlich sind. Die beste Anpassung an die Meßkurven ergab sich mit $\mu = 42{,}5\ \mathrm{cm}^{-1}$, bezogen auf 760 Torr Alkohol (nur etwa $^1/_{15}$ des von ALDER et al. angegebenen Wertes), und $N_p = 6$. In diese Zahlenwerte geht natürlich der nicht *exakt* berechenbare Zusammenhang zwischen U_L und $2s$ ein. Ein höherer Wert für μ war jedoch mit keiner vernünftigen Annahme über diesen Zusammenhang zu erhalten. Aus $\mu = 42{,}5\ \mathrm{cm}^{-1}$ errechnet sich bei einem Alkoholdruck von 10 Torr eine mittlere Reichweite der Photonen von etwa 2 cm. Ein beträchtlicher Bruchteil von ihnen müßte also die Kathode erreichen, und diese könnte somit die Entladung beeinflussen.

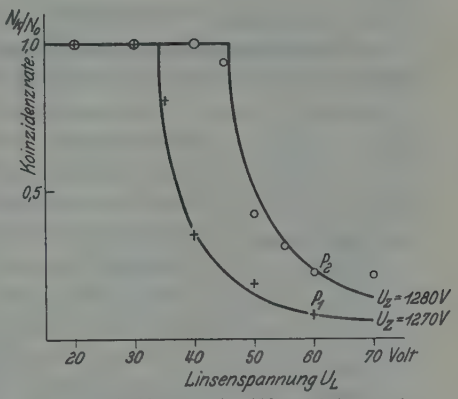


Fig. 2. Koinzidenzrate in Abhängigkeit von der Linsenspannung nach einer Messung von MEINECKE mit einer Füllung von 90 Torr Argon und 10 Torr Alkohol. Die eingezeichneten Kurven sind mit $\mu = 42{,}5\ \mathrm{cm}^{-1}$ und $N_P = 6$ berechnet. Dabei wurden P_1 und P_2 als Anschlußpunkte benutzt

Die Auswertung der Messungen am Linsenzählrohr nach der bisherigen Theorie ergab also einen Absorptionskoeffizienten, der wegen seines niedrigen Wertes mit dieser Theorie nicht vereinbar war. Außerdem mußte für den Photoeffekt im Gas eine Quantenausbeute von $^1/_6$ angenommen werden, ein Wert, der um mehrere Zehnerpotenzen zu groß erschien.

[12] WERNER, S.: Z. Physik **92**, 704 (1934).

Deshalb wurden die Versuche von einem von uns (E. Z.) fortgesetzt mit dem überraschenden Ergebnis, daß die Form der „Absorptionskurven" vom Argon- und Alkoholpartialdruck praktisch nicht abhing. Man müßte daraus auf einen niedrigen und zudem von der Zusammensetzung des Zählgases weitgehend unabhängigen Absorptionskoeffizienten schließen.

Da diese Ergebnisse die bereits vorhandenen Widersprüche nur noch vermehrten, wurde eine Nachprüfung mit einer anderen Methode versucht.

II. Messungen mit geschlitzten Zählrohren

1. Versuchsanordnung und Meßmethode. In einem mit Zählgas gefüllten Glasbehälter befanden sich zwei parallele Aluminiumzählrohre von 18 cm Länge und 1,6 cm Innendurchmesser mit 16 cm langen und 0,8 cm breiten Längsschlitzen (Fig. 3). Der Zähldrahtdurchmesser betrug 0,2 mm. Die Entfernung der Rohre, von Draht zu Draht gemessen, konnte mit einer Schraubspindel von 1,25 mm Ganghöhe von $r = 32$ bis $r = 102$ mm geändert werden. Der Spindelschaft war mit SIMMER-Ringen vakuumdicht durch den Metallboden des Behälters geführt.

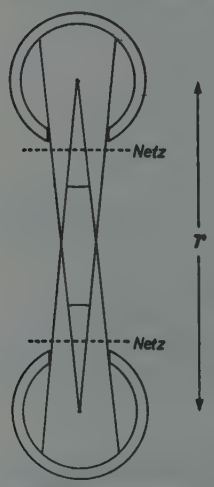


Fig. 3. Die geschlitzten Zählrohre

Den Absorptionskoeffizienten eines Zählgases erhält man aus der Abnahme der Koinzidenzrate N_k/N_0 mit wachsender Entfernung r der Rohre, wenn N_0 die Summe der unabhängig voneinander in beiden Rohren zusammen gezündeten Entladungen und N_k die Anzahl derjenigen Koinzidenzen ist, die durch Entladungsphotonen gezündet werden. Andere Koinzidenzursachen mußten möglichst ausgeschlossen werden. Deshalb wurden die Zählrohre nicht mit einem radioaktiven Präparat, sondern mit einer schwachen Lichtquelle durch Photoeffekt gezündet, und die Zählraten so niedrig gewählt, daß Zufallskoinzidenzen zu vernachlässigen waren. Um etwa im Gas zwischen den Zählrohren erzeugte Photoelektronen möglichst nicht in die Zählrohre hinein gelangen zu lassen, waren vor den Schlitzen Drahtnetze angebracht, die auf positivem Potential gegen die Kathoden lagen. Vom Nulleffekt (etwa 5 min^{-1}) abgesehen, sollten somit nur noch dann Koinzidenzen eintreten, wenn Photonen aus der Entladung eines der Zählrohre Photoeffekt im Innern des anderen auslösten. Zur Kontrolle konnte eine Blende zwischen die Zählrohre geschwenkt werden.

Als Spannungsquellen dienten Anodenbatterien. Damit konnten die Zählspannungen gut reproduziert werden, vor allem aber ließ sich die

„Überspannung" $U_ü$ (Differenz zwischen Zählspannung U_Z und Einsatzspannung U_E) sehr genau einstellen. Bei allen Messungen wurden beide Rohre mit gleichen Überspannungen betrieben (die Einsatzspannungen differierten bis zu 30 V). Visuelle Beobachtung der Impulse am Kathodenstrahloszillographen zeigte, daß dann die Impulsgrößen in beiden Rohren gut übereinstimmten. Sie zeigte weiter, daß bei $U_ü > 100$ V häufig Nachentladungen auftraten, so daß Koinzidenzmessungen hier nicht mehr zuverlässig erschienen.

Mit zwei Zählanordnungen maßen wir gleichzeitig N_0 und N_k ($N_0 = N_1 + N_2 - N_k$, wobei N_1 und N_2 die Zahl der Entladungen in den beiden Zählrohren sind). Für jeden Meßpunkt wurden mindestens 10000 Zählstöße aufgenommen. Gut reproduzierbare Werte ergaben sich meist nur, wenn die Rohre vor Beginn einer Meßreihe schon einige Stunden in Betrieb waren und die Zählrate nicht höher als 1000 bis 2000 min^{-1} war. (Bei höheren Zählraten stieg die Lichtempfindlichkeit der Aluminiumrohre zeitlich an.) Unter diesen Bedingungen mehrfach aufgenommene Meßkurven zeigten nur die statistischen Schwankungen.

Für jede Meßreihe wurde der Zählrohrbehälter zunächst aus einem großen Vorratsgefäß mit fertigem Gemisch gefüllt. Anschließend konnte entweder weiteres Gemisch aus dem Vorrat oder „Grundgas" aus einer Bombe nachgefüllt werden. Im ersten Fall war bei allen Messungen einer Reihe die Zusammensetzung, im zweiten der Löschdampfpartialdruck konstant. Der Druck im Behälter konnte auf 0,5 Torr genau abgelesen werden.

Bei verschiedenen Gasgemischen maßen wir einmal, um den Absorptionskoeffizienten zu bestimmen, die Abnahme von N_k/N_0 mit wachsender Entfernung r der Zählrohre, zum andern bei konstantem r die Zunahme von N_k/N_0 mit wachsender Zählspannung U_Z, um zu sehen, wie die Zahl der von einer Entladung erzeugten Photoelektronen von U_Z abhängt.

2. Meßergebnisse. *a) Absorptionsmessungen in Argon-Alkohol-Gemischen.* Fig. 4 zeigt einige der erhaltenen „Absorptionskurven". Wie erwartet, fällt N_k/N_0 mit wachsendem r ab. Vergleicht man aber die Werte von N_k/N_0 bei konstantem r miteinander, so findet man keinen eindeutigen Zusammenhang zwischen N_k/N_0 einerseits und Gaszusammensetzung und Überspannung andererseits. Es finden sich Kurven, die bei gleicher Überspannung, trotz recht verschiedener Gaszusammensetzung zusammenfallen (Beispiel *d*); weiter kam es vor, daß bei mehrfacher Herstellung des gleichen Gemisches die Kurven stark voneinander abwichen (vgl. Beispiele *d* und *f*, hier liegt Kurve *f* trotz höherer Überspannung unter Kurve *d*), usw. Der Versuch einer genaueren Analyse mußte aufgegeben werden. Es ist klar, daß die Koinzidenzrate

noch weiteren Einflüssen als Gaszusammensetzung und Überspannung unterlag.

Auf den Absorptionskoeffizienten kann man aus den Kurven erst schließen, wenn man den geometrisch bedingten Teil ihres Abfalls eliminiert. Dazu berechnen wir den für verschwindende Absorption zu erwartenden Verlauf: Es sei b die Breite, l die Länge des Zählrohrschlitzes, d seine Entfernung vom Draht des anderen Zählrohres. Wegen der Feldstörungen an den Rohrenden setzen wir die wirksame Drahtlänge gleich der Länge l des Schlitzes. Machen wir nun den Draht zur x-Achse eines Koordinatensystems mit $x = 0$ an einem Drahtende, so ist der Raumwinkel, unter dem der Schlitz des anderen Rohres von einem Drahtelement der Länge dx an der Stelle x erscheint, gleich

$$\Omega(x) = 2\left(\frac{l-x}{\sqrt{d^2+(l-x)^2}} + \frac{x}{\sqrt{d^2+x^2}}\right) \operatorname{arc\,tg} \frac{b}{2d}.$$

Die Leuchtzone am Draht emittiere N_1 Photonen/cm · sterad. Dann ist die Zahl der vom ganzen Draht aus in den Schlitz hinein emittierten Photonen

$$\left.\begin{aligned} N(d) &= N_1 \int_0^l \Omega(x)\, dx \\ &= 4N_1\left(\sqrt{d^2+l^2}-d\right)\cdot \operatorname{arc\,tg} \frac{b}{2d} \\ &\quad (l \text{ und } d \text{ in cm}). \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

Ist $N(d)$ so klein, daß über den ganzen Entfernungsbereich N_k/N_0 genügend klein gegen Eins bleibt, so gibt Gl. (1) die bei verschwindender Absorption zu erwartende Form der Kurve. Fig. 5 zeigt diese (mit $b = 0{,}8$ und $l = 16$ cm berechnete) Kurve zusammen mit den Kurven der Fig. 4, die bei der kleinsten

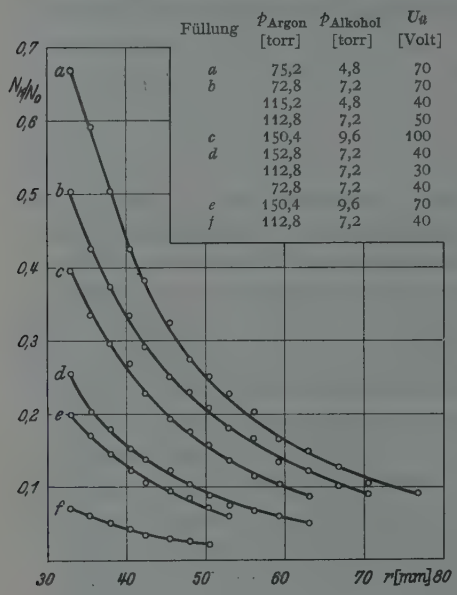


Fig. 4. Koinzidenzrate in Abhängigkeit von der Entfernung bei Argon-Alkohol-Gemischen

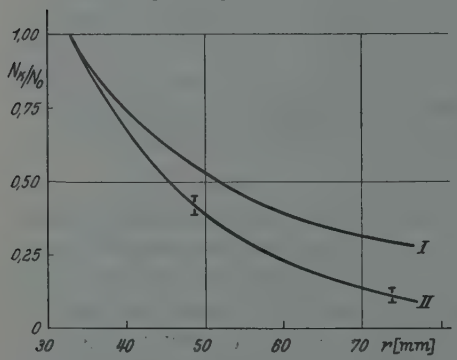


Fig. 5. Koinzidenzrate in Abhängigkeit von der Entfernung. *I* Geometrisch zu erwartender Verlauf. *II* Alle Kurven von Fig. 4 fallen innerhalb der angedeuteten Fehlergrenzen zusammen, wenn man sie bei r_0 auf gleiche Ordinate normiert

Entfernung r_0 (oder d_0) auf gleiche Ordinate normiert wurden. Alle Kurven der Fig. 4 fallen jetzt innerhalb enger Fehlergrenzen zusammen und verlaufen nur wenig steiler, als aus rein geometrischen Gründen zu erwarten ist. Wir müßten hieraus ebenso wie aus den Versuchen mit dem Linsenzählrohr auf geringe und vom Mischungsverhältnis und Druck des Gases unabhängige Absorption schließen. Weiter unten geschilderte Experimente zeigten jedoch, daß wir eine solche kaum verständliche Absorption nicht anzunehmen brauchen, daß der Befund vielmehr unter der Annahme verschwindender Absorption gedeutet werden kann (s. S. 291).

Außer den in den Fig. 4 und 5 dargestellten zehn Kurven erhielten wir auch solche, die etwas flacher oder steiler verliefen. Aber auch diese lassen keinen Zusammenhang zwischen Gaszusammensetzung und Absorption erkennen. Das einzige sichere Resultat ist, daß bei gegebener Gasfüllung die Meßkurven sich mit steigender Überspannung der „Geometriekurve" nähern.

b) Absorptionsmessungen in anderen Zählgasen. Um zu prüfen, ob in anderen selbstlöschenden Zählgasen ebenfalls Photonen großer Reichweite auftreten, untersuchten wir Gemische von Wasserstoff oder Stickstoff mit Alkohol und von Argon, Wasserstoff oder Stickstoff mit Hexan. In allen Fällen erhielten wir Kurven des gleichen Typs wie in Fig. 4. Bei allen Gemischen mit Alkohol lagen die Meßkurven unterhalb der Geometriekurve, näherten sich dieser jedoch mit steigender Überspannung an. Bei Gemischen mit Hexan fielen die Meßkurven mit der Geometriekurve zusammen. Bei Wasserstoff-Hexan-Gemischen lagen einige Meßkurven oberhalb der Geometriekurve.

Die Beobachtungen zeigten: die Zahl der weitreichenden Photonen ist bei Wasserstoff als Grundgas erheblich höher als bei Stickstoff oder Argon; bei Hexan als Löschdampf ist sie höher als bei Alkohol; weitaus am höchsten ist sie bei Wasserstoff-Hexan. In Wasserstoffgemischen entstehen soviel Photonen, daß Meßkurven, die über den ganzen verfügbaren Entfernungsbereich abfallen, vielfach nur bei Überspannungen von 10 V aufgenommen werden konnten. Bei höheren Überspannungen führte über einen Teil des Bereiches oder den ganzen Bereich jede Entladung zur Koinzidenz. Die Meßkurven liegen dann natürlich über der nach Gl. (1) berechneten Geometriekurve.

c) Messungen bei konstanter Entfernung. Die Absorptionsmessungen wurden ergänzt durch Messungen des Anstieges von N_k/N_0 mit steigender Überspannung bei konstanter Zählrohrentfernung. Diese Messungen* geben einen besseren Überblick darüber, wie die Zahl der weitreichenden Photonen von Druck und Zusammensetzung des Gases und der Überspannung abhängt, als die Absorptionskurven.

* Die Wiedergabe von Meßbeispielen stellen wir für den Teil II dieser Arbeit zurück, wo wir sie für die Interpretation anderer Messungen benötigen.

Die Messungen bestätigten die bereits geschilderte Abhängigkeit der Photonenzahl von den Komponenten des Gasgemisches. Weiter zeigte sich, daß bei konstanter Überspannung die Zahl der Photonen mit steigendem Grundgasdruck steigt, mit steigendem Löschdampfdruck sinkt und bei konstantem Partialdruckverhältnis mit steigendem Gesamtdruck sinkt.

d) Messungen mit zweiseitig geschlitzten Zählrohren. Die nicht merkliche Absorption der Photonen im Gas ließ vermuten, daß sie die Koinzidenzen durch Photoeffekt an der Kathode, nicht im Gas, zünden. (Wenn dies zutrifft, so erklärt sich auch, warum bei den Absorptionsmessungen die Koinzidenzrate nicht eindeutig durch Gaszusammensetzung und Überspannung bestimmt war. Sie muß dann außerdem von der Photoempfindlichkeit der Kathode abhängen, die vielen Einflüssen unterliegt und auch bei gleichen Füllungen bei verschiedenen Meßreihen nicht gleich zu sein braucht.) Zur Prüfung wurden in die Rückseite der Zählrohre (Fig. 3) 6 mm breite Schlitze eingefräst und die Rohre so angeordnet, daß diese (schmaleren) Schlitze einander zugekehrt waren. Bei Photoeffekt im Gas sollte die Koinzidenzrate N_k/N_0 etwa die gleiche sein wie bei der bisherigen Anordnung, bei Photoeffekt an der Wand sollte sie stark zurückgehen. Das letztere trat ein; N_k/N_0 fiel unter sonst gleichen Umständen bei mehreren Gemischen auf im Mittel etwa 30% der früher beobachteten Werte. Der für Photoeffekt an der Wand verfügbare Raumwinkel betrug jedoch bei der zum Vergleich gewählten Entfernung nur 10% des früheren Wertes. N_k/N_0 war größer, als für Photoeffekt an der Wand, und kleiner, als für Photoeffekt im Gas geometrisch zu erwarten war.

Bei allen geometrischen Betrachtungen aber haben wir stillschweigend vorausgesetzt, daß die Photonen aus der Leuchtzone am Draht radialsymmetrisch abgestrahlt werden wie im ungeschlitzten Zählrohr. Das ist sicher falsch. Deshalb müssen wir den Einfluß der Schlitze auf die Entladungszone etwas näher betrachten.

3. Interpretation der Messungen. *a) Einflüsse der Unsymmetrie der Entladungszone.* Durch den Schlitz und das davor angebrachte, gegen die Kathode positiv geladene Netz wird die Feldstärke auf der dem Schlitz zugewandten Drahtseite gesenkt. Hier entstehen deshalb erheblich kleinere Lawinen als auf der „Rückseite" des Drahtes. Auf dieser Seite liegt also bei den einseitig geschlitzten Zählrohren vorwiegend die Leuchtzone der Entladung, und von den hier entstehenden Photonen kann ein hoher Bruchteil den Schlitz wegen des Drahtschattens nicht erreichen. Bei den zweiseitig geschlitzten Rohren liegt die Leuchtzone beiderseits des Drahtes in Richtung auf die noch vorhandene Wand, und der Schattenwurf des Drahtes entfällt.

Diese Unsymmetrien der Entladungszone sind zu beachten α) beim Vergleich der Messungen mit ein- und zweiseitig geschlitzten Zählrohren, β) bei der Interpretation der Absorptionsmessungen und γ) bei der Abschätzung der Anzahl der weitreichenden Photonen, die in einer Entladung entstehen.

α) Photoelektronen, die im Gebiet herabgesetzter Feldstärke entstehen, erzeugen keine oder nur kleine Lawinen und tragen zur Ausbreitung der Entladung wenig bei. Die gestörte Zone ist bei zwei Schlitzen im Zählrohr größer als bei nur einem Schlitz. Damit die Entladung sich ausbreitet, muß deshalb im ersten Fall die Zahl der Photonen höher sein als im zweiten. (Damit erklärt sich die Beobachtung, daß die Einsatzspannungen durchweg höher lagen — bis etwa 60 V —, als bei den Rohren mit einem Schlitz.) Da mehr Photonen entstehen und außerdem der Drahtschatten wegfällt, erreichen bei zweiseitig geschlitzten Zählrohren mehr Photonen das zweite Zählrohr als bei einseitig geschlitzten. Bei Photoeffekt im Gas hätte also die Koinzidenzrate im ersten Fall höher liegen sollen als im zweiten. Wir dürfen deshalb aus dem Versuch schließen, daß Photoeffekt im Gas höchstens eine untergeordnete Rolle spielt. Nehmen wir an, daß er ausschließlich an der Wand stattfindet, so folgt aus den oben genannten Zahlenwerten, daß die Zahl der Photonen, die das zweite Zählrohr erreichten, bei zwei Schlitzen etwa dreimal so groß war wie bei nur einem Schlitz.

β) Im einseitig geschlitzten Rohr nimmt wegen des Drahtschattens die Photonenstromdichte von der Mitte nach den Rändern des Schlitzes zu. Bei den Absorptionsmessungen nimmt deshalb mit steigender Entfernung der Zählrohre die Zahl der Photonen, die das zweite Zählrohr erreichen, stärker ab als rein geometrisch zu erwarten ist. Die Abweichung der Meßkurven von der Geometriekurve (Fig. 5) ist demnach vermutlich apparativ und nicht durch eine vom Druck und Mischungsverhältnis unabhängige Absorption bedingt. Bei höheren Zählspannungen und in Gasen, in denen sehr viel Photonen entstehen, ist die Unsymmetrie der Entladung geringer, die Meßkurven nähern sich der Geometriekurve. — Absorptionsmessungen mit den beidseitig geschlitzten Zählrohren wurden nicht gemacht. Sie hätten, wenn obige Annahme richtig ist, auch in Alkoholgemischen Kurven ergeben sollen, die sich mit der Geometriekurve decken.

γ) Ein Maß für den möglichen Einfluß der weitreichenden Photonen auf den Entladungsmechanismus ist die Zahl der Photoelektronen, die sie in einem Zählrohr ohne Schlitze auslösen. Bei den beidseitig geschlitzten Zählrohren war die Koinzidenzrate um rund den Faktor drei höher als geometrisch nach den Messungen an den einseitig geschlitzten Rohren zu erwarten war. Man darf annehmen, daß sie bei völlig ungestörter Leuchtzone nochmals um mindestens den Faktor drei höher

gewesen wäre. Bei ungestörter Entladungszone würden also, vorsichtig geschätzt, mindestens zehnmal mehr Photonen aus einem Zählrohr in das andere gelangen, als bei den einfach geschlitzten Zählrohren.

b) Zahl der in einer Entladung erzeugten Photoelektronen. Nach Gl. (1) würden bei den einseitig geschlitzten Zählrohren bei einem Abstand der Drähte von $r = 33$ mm ($d = 23$ mm) 5% der in einem Rohr entstehenden Photonen in das andere gelangen. Dieser Wert sinkt wegen der Unsymmetrie der Entladungzone nach obiger Abschätzung auf 0,5%. Da 60% hiervon auf die Drahtnetze treffen, bleiben 0,2%.

Bei hinreichend kleiner Koinzidenzrate (etwa $0{,}05 < N_k/N_0 < 0{,}5$) darf man annehmen, daß praktisch jede Koinzidenz durch ein einziges Photoelektron gezündet wird. N_k/N_0 ist dann direkt die im Mittel bei der Entladung eines der Zählrohre im anderen (durch 0,2% der insgesamt entstehenden Photonen) erzeugte Zahl von Photoelektronen. Im sich entladenden Zählrohr selbst lösen demnach die weitreichenden Photonen bei Zählspannungen, die dem erwähnten Intervall von N_k/N_0 entsprechen, an der Wand die 500fache Anzahl, d.h. 25 bis 250 Photoelektronen aus. Nur etwa die Hälfte dieser Elektronen kann Lawinen am Draht erzeugen, die andere Hälfte entsteht im bereits gezündeten Teil des Rohres.

Wir haben hier die ungünstigsten Bedingungen gewählt. Kleine Koinzidenzraten bei kleinem Zählrohrabstand erhält man nur bei niedrigen Zählspannungen oder bei Gemischen, in denen wenig Photonen entstehen. Schon hier erzeugen die weitreichenden Photonen 10 bis 100 lawinenbildende Photoelektronen. Bei höheren Spannungen und anderen Gemischen, z.B. Wasserstoff-Hexan, sind es weitaus mehr.

c) Die Ausbreitung der Entladung. Die beschriebenen Experimente zeigen, daß in der Entladung selbstlöschender Zählrohre zahlreiche Photonen entstehen, die im Zählgas nicht merklich absorbiert werden und noch in großer Entfernung Zählrohrentladungen durch Photoeffekt an der Kathode zünden können. Die Experimente zeigen dagegen nicht, daß es neben diesen Photonen nicht auch stark absorbierbare gibt, die gemäß der herrschenden Theorie die Entladung längs des Drahtes ausbreiten. Solche Photonen würden aus ihrem Ursprungszählrohr gar nicht hinausgelangen.

Qualitativ liefern unsere Messungen also nichts Neues, da das Auftreten weitreichender Photonen auch in der Entladung selbstlöschender Zählrohre mehrfach beobachtet wurde. Unsere Messungen gehen aber insofern über die bisherigen Beobachtungen hinaus, als sie quantitative Angaben über die Anzahl der von diesen Photonen erzeugten Photoelektronen unter den verschiedensten Betriebsbedingungen gestatten. Diese Anzahl, besonders bei den Wasserstoff-Hexan-Gemischen, ließ uns daran zweifeln, daß die weitreichenden Photonen zur Ausbreitung der Entladung nichts beitragen, und führte uns dazu, *versuchsweise* gerade ihnen die entscheidende Rolle dabei zuzuschreiben.

Wir nehmen also an, daß sich die Entladung ausschließlich durch Photoeffekt an der Kathode ausbreitet. Die Entladung werde durch ein einzelnes Elektron gezündet. Die von ihm erzeugte erste Lawine mag aus 10^7 bis 10^8 Ionenpaaren bestehen*. Die Elektronen erreichen sehr schnell den Draht; die positiven Ionen bilden ein kurzes Ionenschlauchstück, das, ähnlich wie eine kleine Glasperle, auf einer kleinen Drahtstrecke die Bildung weiterer Lawinen ausschließt. Die aus der Lawine emittierten Photonen lösen an der Kathode Photoelektronen aus. Erreicht ein Photoelektron den Draht außerhalb der durch die erste Lawine gebildeten Störzone, so bildet auch diese sich zur vollen Größe aus. Erreicht ein Elektron den Draht innerhalb der Störzone, so entsteht eine kleinere Lawine. In der Entladung entsteht hiernach nur eine relativ kleine Anzahl mehr oder weniger ungestörter Einzellawinen. Etwa zehn solcher Lawinen sollten für die Ausbreitung der Entladung in einem 10 cm langen Zählrohr schon genügen: zehn Lawinen zu 10^7 bis 10^8 Ionenpaaren ergeben Impulse von 10^8 bis 10^9 Ionenpaaren, also Impulse, wie man sie im Auslösebereich findet.

Die Lawinen bilden zusammen einen Ionenschlauch, in dem aber die Ladungsdichte längs des Drahtes nicht konstant sein wird. Diese Vorstellung wird gestützt durch den Befund von ALDER et al., daß der Anstieg von Zählrohrimpulsen eine gewisse Welligkeit zeigt, die die Verfasser durch Schwankungen der Ladungsdichte im Ionenschlauch erklären.

d) Gasmischung und Einsatzspannung. Der bekannte Anstieg der Einsatzspannung mit steigendem Löschdampfdruck kann durch die Meßergebnisse bei konstanter Zählrohrentfernung leicht erklärt werden. Nach unserer Hypothese ist für die Ausbreitung der Entladung eine Mindestzahl weitreichender Photonen erforderlich. Mit (absolut und relativ) steigendem Löschdampfdruck sinkt bei gegebener Spannung die Zahl der entstehenden Photonen. Um die erforderliche Mindestzahl zu erreichen, wird also bei höherem Druck des Dampfes eine höhere Spannung benötigt. Quantitative Aussagen lassen sich allerdings kaum machen, da die Zahl der an der Kathode ausgelösten Photoelektronen außer von der Zahl der Photonen von der Beschaffenheit der Kathode und ihrer Gasbeladung abhängt.

Befunde der auf S. 289/90 unter c geschilderten Art wurden bisher als Beweis für die starke Absorption der Photonen im Löschdampf gewertet. In unserer Meßanordnung wurden jedoch nur solche Photonen erfaßt, die vom Gas nicht merklich absorbiert werden. Die Messungen zeigen also nur, wie die Zahl der in der Entladung entstehenden Photonen von der Gaszusammensetzung abhängt, und diese Abhängigkeit ist qualitativ

* Im Proportionalbereich kann man für Einzelelektronen Gasmultiplikationen (allein durch Stoßionisation, ohne Verstärkung durch Photoeffekt) bis zu 10^6 erreichen. Bei den höheren Spannungen im Auslösebereich enthält deshalb eine ungestörte Einzellawine wohl mehr als 10^7 Ionenpaare.

im einzelnen verständlich: steigt das Partialdruckverhältnis von Dampf und Grundgas, so steigt auch bei der Entladung das Zahlenverhältnis von angeregten Dampfmolekülen zu angeregten Grundgasatomen oder -molekülen, und zwar, wegen des größeren Anregungsquerschnittes der Dampfmoleküle, stärker als das Druckverhältnis. Die angeregten Dampfmoleküle liefern praktisch keine Photonen, da sie meist strahlungslos in neutrale Radikale zerfallen. Eine relativ geringe Erhöhung des Löschdampfdruckes kann also die Zahl der erzeugten Photonen beträchtlich herabsetzen. Eine Erhöhung des Grundgasdruckes wirkt im umgekehrten Sinne. Bei konstantem Mischungsverhältnis endlich sinkt mit steigendem Druck die freie Weglänge der Elektronen. Zur Lawinenbildung müssen die Elektronen auf einer freien Weglänge die Ionisierungsenergie des Gases erreichen. Deshalb steigt mit steigendem Druck die Einsatzspannung, und die gleiche Überspannung erhöht die Zahl der Photonen um so weniger, je höher die Einsatzspannung ist.

e) Schlußbemerkung. Die Experimente mit den geschlitzten Zählrohren zeigen, daß in der Entladung selbstlöschender Zählrohre genügend viel Photonen großer Reichweite entstehen, um die Entladung durch Photoeffekt an der Kathode auszubreiten. Sie zeigen dagegen nicht, daß *nur* dieser Prozeß möglich ist. In der Entladung entstehen außerdem energiereiche Ultraviolettquanten, die von den üblichen Löschdämpfen stark absorbiert werden und durch Photoeffekt im Gas ebenfalls zur Ausbreitung beitragen könnten. Es wäre denkbar, daß beide Mechanismen, Ausbreitung durch Photoeffekt an der Wand und im Gas, nebeneinander existieren, und daß je nach den Versuchsbedingungen der eine oder der andere vorherrschend wird.

So könnte bei den von uns verwandten Aluminiumzählrohren die Entladung sich über die Wand ausbreiten, nicht aber bei Kathoden mit höherer Austrittsarbeit oder geringerer Photoempfindlichkeit. Doch sei daran erinnert, daß auch die Versuche mit dem aus Messing bestehenden Linsenzählrohr eine sehr geringe Absorption derjenigen Photonen ergaben, die die Koinzidenzen bewirkten. (Es ist nicht unwahrscheinlich, daß die photoelektrischen Eigenschaften der Kathode vorwiegend durch adsorbierte Gasschichten bestimmt sind.)

Die Annahme, daß die Entladung sich ausschließlich über die Wand ausbreitet, wird mehr als durch die geschilderten Experimente dadurch gestützt, daß die in der Einleitung erwähnten Widersprüche und Unstimmigkeiten sich durch diese Annahme auflösen. Weiter läßt sich zeigen, daß keines der bisher bekannten Experimente dieser Annahme widerspricht, daß vielmehr einige besser als bisher gedeutet werden können. Hierauf werden wir in einer späteren Arbeit zurückkommen.

Herrn Professor Walcher danken wir für sein stetes Interesse am Fortgang dieser Arbeit und für klärende Diskussionen.

Zeitschrift für Physik, Bd. 146, S. 295—313 (1956)

Aus dem Institut für Experimentalphysik der Universität Kiel

Wirkungsquerschnitte von neutralen Wasserstoff-, Helium- und Argonatomen gegenüber Elektronenstoß

Von

H.-W. Drawin

Mit 6 Figuren im Text

(Eingegangen am 16. Juni 1956)

Stabilisierte Lichtbögen im Druckbereich von 0,4 bis 0,85 Atm in reinem Wasserstoff-, Helium- und Argongas werden untersucht. Die aus der Leitfähigkeitsgleichung ermittelten mittleren Wirkungsquerschnitte der neutralen Wasserstoff-, Helium- und Argonatome gegenüber Elektronen thermischer Geschwindigkeit ergeben sich dabei zu

$$\underline{Q_0^{\mathrm{H}} = 2{,}2_4 \cdot 10^{-14}\,\mathrm{cm}^2}; \qquad \underline{Q_0^{\mathrm{He}} = 1{,}0_2 \cdot 10^{-15}\,\mathrm{cm}^2}; \qquad \underline{Q_0^{\mathrm{A}} = 2{,}5 \cdot 10^{-16}\,\mathrm{cm}^2}.$$

Der für Wasserstoff gemessene Wert weicht von den Resultaten quantenmechanischer Berechnungen stark ab.

Aus Messungen der Linienintensitäten einiger Argonlinien werden deren Oszillatorenstärken bestimmt.

Einleitung und Problemstellung

Die Leitfähigkeit eines Plasmas wird durch seine Temperatur sowie durch die Wirkungsquerschnitte der positiven Ionen und der neutralen Atome gegenüber Elektronenstoß bestimmt. Mißt man daher in einer zylindersymmetrischen Bogenentladung die radiale Temperaturverteilung und berechnet aus dieser durch Integration über den gesamten Bogenquerschnitt die Leitfähigkeit, so kann man durch Vergleich mit dem direkt gemessenen Leitwert je cm Bogensäule die in die Rechnung eingehenden Wirkungsquerschnitte erhalten.

Nach dieser Methode haben z.B. H. Maecker und Mitarbeiter [*16*], [*17*], [*18*] sowie P. Schulz [*25*] die Wirkungsquerschnitte der neutralen Atome von H, C, N, O und Fe gegenüber Elektronen thermischer Geschwindigkeit bestimmt. Im folgenden soll unter Verwendung derselben Methode über die Bestimmung der Wirkungsquerschnitte von neutralen H-, He- und A-Atomen berichtet werden. Diese Untersuchungen dürften ein gewisses Interesse finden im Hinblick auf eine offensichtliche Unstimmigkeit zwischen den experimentellen Werten von

H. MAECKER und TH. PETERS [*18*] und den quantenmechanischen Rechnungen von D. E. OSTERBROCK [*21*], L. MOWER [*20*], H. S. W. MASSEY und B. L. MOISEIWITSCH [*19*], die mehr als eine Zehnerpotenz voneinander abweichen. Es wird sich zeigen, daß auch unsere Messungen den theoretisch berechneten Wert nicht bestätigen.

Endlich lassen sich die hier gemessenen Wirkungsquerschnitte der neutralen Edelgasatome auch mit den von C. RAMSAUER, R. KOLLATH [*22*], [*23*] u. a. aus elektrischen sowie den von CH. FÜCHTBAUER und Mitarbeitern [*6*] aus optischen Untersuchungen gewonnenen Querschnitten vergleichen. Dabei wird sich im Rahmen der Genauigkeit der Meßmethoden und unter Berücksichtigung der etwas unterschiedlichen Bedeutungen der einzelnen Wirkungsquerschnitte befriedigende Übereinstimmung ergeben. Daraus folgt, daß dem hier eingeschlagenen Weg zur Ermittlung der Wirkungsquerschnitte wesentliche prinzipielle Fehler nicht anhaften.

Bei merklicher Ionisation im Plasma sind auch die Ionenquerschnitte bei der Leitfähigkeitsberechnung mit in Rechnung zu stellen. Der Auswertung werden vier verschiedene Formeln für den stark temperaturabhängigen Wirkungsquerschnitt der positiven Ionen zugrunde gelegt, die sich bei ähnlichem funktionellen Zusammenhang im wesentlichen durch gewisse Faktoren unterscheiden. Speziell am Argonbogen kann gezeigt werden, daß für geringe Ionendichten die Formel von L. SPITZER und E. HÄRM bzw. von T. G. COWLING und S. CHAPMAN den Ionenquerschnitt richtig wiedergibt, während bei hohen Ionendichten besser die von H. MAECKER am Hochleistungsbogen empirisch gewonnene Formel zu verwenden ist.

Am Argon-Wasserstoffbogen werden endlich noch die Oszillatorenstärken einiger Argonlinien gemessen.

Methode

1. Bestimmung der Wirkungsquerschnitte

Bei der Temperatur T ist die lokale spezifische Leitfähigkeit σ unter Vernachlässigung des vom positiven Ionenstrom herrührenden Anteiles am Stromtransport gegeben durch

$$\sigma = \frac{e^2 n_e}{\sqrt{3 m k T}} \cdot \lambda_e . \tag{1}$$

Die freie Weglänge λ_e der Elektronen setzt sich aus dem Wirkungsquerschnitt der neutralen Atome Q_0 und dem der positiven Ionen Q_+ wie folgt zusammen

$$n_0 Q_0 + n_+ Q_+ = \frac{1}{\lambda_e} . \tag{2}$$

Damit ist die spezifische Leitfähigkeit auf die Wirkungsquerschnitte zurückgeführt und man erhält

$$\sigma = \frac{e^2 n_e}{\sqrt{3 m k T}} \cdot \frac{1}{n_0 Q_0 + n_+ Q_+} \tag{3}$$

(n_e = Elektronendichte, n_+ = Ionendichte, n_0 = Dichte der neutralen Atome, m = Elektronenmasse, e und k sind die bekannten Naturkonstanten).

Das Integral dieser Gleichung über den gesamten Bogenquerschnitt muß gleich dem aus Stromstärke I und Feldstärke E ermittelten Leitwert I/E je cm Bogenlänge sein und ergibt die den Auswertungen zugrunde liegende Beziehung

$$\frac{I}{E} = 2\pi \frac{e^2}{\sqrt{3m}} \int_0^R \frac{n_e(T)}{\sqrt{kT}} \cdot \frac{r \cdot dr}{n_0(T)\, Q_0 + n_+(T)\, Q_+(T)}. \tag{4}$$

Aus dieser Gleichung ist der gesuchte Atomquerschnitt Q_0 zu bestimmen. Für ein homogenes Plasma (überall gleiche Temperatur) ist eine direkte Auflösung nach Q_0 möglich. Infolge des radialen Temperaturabfalles im Lichtbogen ist hier aber notwendig, die Auswertung wie folgt vorzunehmen: Man mißt zunächst die Achsentemperatur sowie die radiale Temperaturverteilung und berechnet die zu diesen Temperaturen gehörenden und in das Leitfähigkeitsintegral eingehenden Zustandsgrößen des Plasmas. Mit diesen Werten bestimmt man dann durch eine iterative Integration Q_0 so, daß linke und rechte Seite von Gl. (4) gleich groß werden.

Die gesuchten Wirkungsquerschnitte werden dabei temperaturunabhängig angenommen. Diese Annahme ist gestattet, da die Temperaturabhängigkeit von Q_0 erfahrungsgemäß gering ist. Die nach Gl. (4) bestimmten Wirkungsquerschnitte sind als mittlere Werte für den in der Lichtbogensäule vorkommenden Temperaturbereich anzusehen.

In Gl. (4) tritt die Elektronendichte n_e explizit auf, die infolge der thermischen Ionisation sehr temperaturempfindlich ist. Es empfiehlt sich deshalb, T und n_e unabhängig voneinander zu messen, oder aber die Temperaturbestimmung auf die direkte Bestimmung von n_e zurückzuführen, wenn größere Fehler von Q_0 vermieden werden sollen.

Q_0 wird um so genauer bestimmt, je geringer der Anteil der Ionen am Gesamtwirkungsquerschnitt des Plasmas ist. Man hat daher den Ionisationsgrad entsprechend niedrig zu halten. Da $n_+ Q_+$ gegenüber $n_0 Q_0$ nicht beliebig klein gemacht werden kann, ist der Wirkungsquerschnitt der positiven Ionen mit zu berücksichtigen. Q_+ wird dazu theoretischen Arbeiten entnommen.

Theoretische Berechnungen von GVOSDOVER [7] ergaben die Beziehung

$$Q_+ = \frac{\pi}{2} \frac{e^4}{(k\,T)^2} \cdot \ln\left(\frac{3}{2} \cdot \frac{k\,T}{e^2\, n_e^{1/3}}\right). \tag{5}$$

CHAPMAN und COWLING [1], [3] geben für Q_+ die Formel an:

$$Q_+ = \frac{e^4}{(k\,T)^2} \cdot \ln\left(4 \cdot \frac{k\,T}{e^2\, n_e^{1/3}}\right). \tag{6}$$

SPITZER und Mitarbeiter [2] berechneten die spezifische Leitfähigkeit eines vollständig ionisierten Plasmas (jedes Atom irgendwie ionisiert). Identifiziert man ihre Gleichung mit Gl. (3), setzt darin wegen der vollständigen Ionisation $n_0 Q_0 = 0$, und löst nach Q_+ auf, so läßt sich ein Ionenquerschnitt herleiten. Mit der effektiven Kernladungszahl $Z = \frac{\Sigma\, n_i Z_i^2}{n_e} = 1$ (infolge Einfachionisation) und $\gamma_e = 0{,}5816$ (γ_e berücksichtigt die Korrektion gegenüber dem LORENTZ-Gas) folgt hierfür

$$Q_+ = 0{,}978 \frac{e^4}{(k\,T)^2} \ln\left(\frac{3}{\pi^{1/2}\, n_e^{1/2}\, e^3}\right)\left(\frac{k\,T}{2}\right)^{3/2}. \tag{7}$$

Schließlich gibt MAECKER [18] eine aus Leitfähigkeitsmessungen am Hochleistungsbogen empirisch gewonnene und für Gasentladungsberechnungen geeignete Formel für Q_+ an:

$$Q_+ = \frac{e^4}{(k\,T)^2} \cdot \ln\left(\frac{k\,T}{e^2\, n_e^{1/3}}\right). \tag{8}$$

Bis auf die von GVOSDOVER angegebene Formel mit dem Faktor $\pi/2$ unterscheiden sich diese Gleichungen im wesentlichen nur in der unter dem Logarithmus stehenden Größe, die unter anderem die effektive Reichweite d des COULOMB-Feldes eines einzelnen Ions in bezug auf die aus ihrer Bahn abgelenkten Elektronen enthält. CHAPMAN und COWLING setzen für diese Reichweite den mittleren Abstand zweier benachbarter Ionen

$$d = n_+^{-1/3}.$$

In der Formel von SPITZER und HÄRM wird die Reichweite des Feldes gleich dem DEBYEschen Radius gesetzt. MAECKER findet empirisch einen Radius von

$$d = \frac{1}{4} \cdot n_+^{-1/3}.$$

Bei der Auswertung wird auf alle vier Formeln Gl. (5) bis (8) zurückgegriffen*. Man erhält dadurch zugleich einen guten Überblick, wie

* Weitere in der Literatur angegebene Formeln sollen unberücksichtigt bleiben, da sie in der Größe mit den hier angegebenen Werten für Q_+ alle ungefähr übereinstimmen.

stark Q_0 von der Wahl des Q_+ beeinflußt wird. Bei Anwendung von Gl. (7) auf ein nur teilweise ionisiertes Plasma ist zu bedenken, daß dieses Q_+ ursprünglich nur für ein vollständig ionisiertes Gas gedacht ist.

Sind im Plasma mehrere Elemente a, b, ... vorhanden, so ist $n_0 Q_0$ durch $n_0^a Q_0^a + n_0^b Q_0^b + \cdots$ zu ersetzen. Die Ionenquerschnitte verschiedener Elemente unterscheiden sich nicht voneinander, da stets das gleiche COULOMB-Feld maßgebend ist. Für die Ionen braucht man demnach nur einen einzigen Wirkungsquerschnitt $n_+ Q_+$ anzusetzen. Tritt Mehrfachionisation auf, so gilt $Q_{Z^+} = Z^2 Q_+$.

2. *Temperatur- und Elektronendichtebestimmung*

Bei der Bestimmung von T und n_e ist darauf zu achten, daß diese beiden Größen unabhängig voneinander gemessen werden oder aber die Bestimmung von T auf die Messung von n_e zurückgeführt wird.

Temperaturbestimmung am Wasserstoffbogen. a) Die Temperatur läßt sich aus dem relativen Intensitätsverlauf der BALMER-Linien und des anschließenden Grenzkontinuums ohne Kenntnis weiterer Größen direkt ermitteln, indem man den Logarithmus der gemessenen und mit bekannten Gewichtsfaktoren multiplizierten Linien- bzw. Kontinuumsintensitäten gegen $1/\lambda$ (λ = Wellenlänge in cm) aufträgt und diese Punkte durch eine Gerade miteinander verbindet. Aus dem Anstieg der Geraden errechnet man dann die Temperatur. Diese Art der Temperaturbestimmung ist eingehend von G. JÜRGENS [*10*] beschrieben worden und soll auch im folgenden angewandt werden.

b) Infolge der im Plasma vorhandenen Mikrofelder der geladenen Teilchen werden die BALMER-Linien durch statistisch auftretende STARK-Effekte verbreitert. Durch Vergleich des gemessenen und entsprechend normierten Linienprofiles einer BALMER-Linie mit dem nach den HOLTSMARKschen Vorstellungen theoretisch berechneten Linienprofil [*8*], [*13*], [*24*], [*28*], [*30*] wird direkt die Anzahl der verbreiternden Partikel und damit die Elektronendichte erhalten.

Bei bekanntem n_e und reinem Wasserstoffplasma lassen sich dann T und die anderen in die Leitfähigkeitsgleichung eingehenden Größen aus der SAHA-Gleichung

$$\frac{n_+ n_e}{n_0} = \frac{Z_+(T) \cdot 2}{Z_0(T)} \cdot \frac{(2\pi m k T)^{3/2}}{h^3} e^{-\frac{E_i}{k \cdot T}}$$

unter Berücksichtigung des im Plasma herrschenden Druckes und der Quasineutralitätsbedingung ausrechnen. In dieser Gleichung bedeuten: $Z_+(T)$ = Zustandssumme des Ions, $Z_0(T)$ = Zustandssumme des neutralen Atoms, m, k und h die bekannten Konstanten und E_i die Ionisierungsenergie. Letztere ist dabei infolge der Mikrofelder um einen Betrag $\Delta E_i = 7{,}0 \cdot 10^{-7} \sqrt[3]{n_e}$ [V] zu erniedrigen.

c) Die Elektronendichte läßt sich nach INGLIS und TELLER [9], [14] unabhängig aus der letzten noch sichtbaren BALMER-Linie gewinnen. Dabei sind letzte sichtbare Linie n_m (n_m = Hauptquantenzahl der Linie) und die Anzahl der verbreiternden Partikel N miteinander durch die Gleichung verknüpft

$$\log N = 23{,}26 - 7{,}5 \log n_m .$$

Hierbei ist für Temperaturen

$$T < 10^5/n_m$$

$N = n_e + n_i$, und wegen der Quasineutralität $N = 2 n_e$ zu setzen, während bei

$$T > 10^5/n_m$$

$N = n_i = n_e$ zu setzen ist, da in diesem Bereich die Elektronen wegen ihrer zu großen thermischen Geschwindigkeit keinen merklichen Beitrag mehr zur Verbreiterung leisten.

Da die Elektronendichten der hier gebrannten Bögen zwischen $1 \cdot 10^{16}$ und $3 \cdot 10^{16}\,\mathrm{cm}^{-3}$ liegen, lassen sich die BALMER-Linien im Spektrum noch ziemlich weit verfolgen, so daß auch die auf diese Weise gewonnenen Elektronendichten einigermaßen genau sein dürften. Bei der Berechnung der anderen in die Leitfähigkeitsgleichung eingehenden Größen wird dann wieder wie unter b) verfahren.

Da T und n_e in der Bogenachse auf drei verschiedene Weisen unabhängig voneinander bestimmt werden, darf man annehmen, daß die daraus erhaltenen Mittelwerte für T der wahren Achsentemperatur recht nahe kommen.

Wichtig für die weitere Auswertung der Gl. (4) ist die genaue Festlegung des *radialen Temperaturverlaufs* im Lichtbogen. Dieser läßt sich aus der Intensität von Linien bzw. des Kontinuums — da die Strahlung in jedem Falle optisch dünner Schicht entspricht — auf drei verschiedene Weisen bestimmen:

α) Aus dem radialen Intensitätsabfall einer BALMER-Linie. Die Temperatur entspricht dann den gemessenen Intensitäten:

$$I_{m \leftarrow n} = \frac{2\pi e^2 h g_m}{m \cdot \lambda^3 \cdot Z_0(T)} \cdot f_{n \leftarrow m} \cdot n_0(T) \cdot l \cdot e^{-\frac{E_n}{kT}} . \tag{9}$$

In dieser Formel bedeuten E_n = Anregungsenergie der Linie, λ deren Wellenlänge, $f_{n \leftarrow m}$ die Oszillatorenstärke, g_m das statistische Gewicht des „unteren" Zustandes und l die geometrische Schichtlänge der leuchtenden Säule.

β) Aus dem radialen Intensitätsabfall der vor der Seriengrenze zu einem Kontinuum verschmolzenen höheren BALMER-Linien. Die Tem-

peratur erhält man hier aus der von KRAMERS [*11*] angegebenen Beziehung, die abgesehen von den Konstanten dieselbe Temperaturabhängigkeit zeigt wie Gl. (9).

γ) Aus dem radialen Intensitätsabfall des BALMER-Grenzkontinuums nach der aus der KRAMERSschen Formel für den atomaren Absorptionskoeffizienten ableitbaren Beziehung

$$I_\lambda \sim \frac{n_0^{\mathrm{H}}(T)}{Z_0^{\mathrm{H}}(T)} e^{-\frac{c_2}{\lambda T}} e^{-\frac{E_i}{kT}} \left\{ \sum_{n=2}^{4} \frac{1}{n^3} e^{+u_n} + \frac{e^{+u_5}}{2u_1} \right\} \tag{10}$$

mit $c_2 = 1{,}438$ cm Grad, $u_n = \frac{Rhc}{n^2 kT}$, n = Hauptquantenzahl und R = RYDBERG-Frequenz.

Der erste im Klammerausdruck stehende Term berücksichtigt den Anteil des BALMER-, PASCHEN- und BRACKETT-Kontinuums, der zweite Term gibt den Anteil der höheren Kontinua und der frei-frei-Übergänge. (Vgl. hier Tabelle 32 in [*27*].)

Durch graphische Mittelung der Ergebnisse dieser drei Methoden wird das radiale Temperaturprofil im Lichtbogen bestimmt und das Leitfähigkeitsintegral Gl. (4) berechnet.

Temperaturbestimmung bei den Edelgaslichtbögen. In allen Edelgasspektren finden sich, wenn zum Teil auch nur schwach, neben den Linien der Edelgase auch Wasserstofflinien. Trotz des geringen Anteils des im Plasma vorhandenen Wasserstoffs muß dieser mitberücksichtigt werden, da wegen der unterschiedlichen Ionisierungsspannungen kleine Mengen Wasserstoff bereits merklichen Einfluß auf Temperatur und Leitfähigkeit ausüben. Weitere als Verunreinigungen im Helium vorhandene Elemente haben so geringe Konzentration, daß sie bei den Rechnungen zu vernachlässigen sind. Unter diesen Voraussetzungen gestaltet sich die Temperaturbestimmung wie folgt:

Die Elektronendichte erhält man zunächst wieder aus einer der im Edelgasspektrum auftretenden BALMER-Linien. Messung des Intensitätsverhältnisses einer Wasserstoff- zu einer Edelgaslinie, deren Oszillatorenstärke $f_{n \leftarrow m}$ allerdings bekannt sein muß, liefert das den betreffenden Anregungszuständen zugeordnete Verhältnis der Teilchenzahlen. Unter Zuhilfenahme des DALTONschen Gesetzes, der Quasineutralitätsbedingung und der SAHA-Gleichungen erhält man damit eine in n_e quadratische Gleichung, die nur noch von T abhängt:

$$n_e^2 = \left(\frac{p}{kT} - 2n_e \right) \Phi(n_e, T). \tag{11}$$

Da der in der Bogensäule herrschende Druck p gemessen wird, läßt sich T aus dieser Gleichung ausrechnen.

Die bis jetzt unbekannten Oszillatorenstärken $f_{n \leftarrow m}$ bzw. $f_{n \leftarrow m} \cdot g_m$ der Argonlinien werden zur Auswertung dieser Gleichung vorher aus Messungen an einem Argon-Wasserstoffbogen bekannter Zusammensetzung für einige Linien ermittelt. Zu diesem Zweck werden die Partialdrucke der beiden Gase in der Apparatur meßbar eingestellt, so daß die Temperatur und Teilchenzahlen ohne Kenntnis der Linienintensitäten bestimmt werden können. Die $f_{n \leftarrow m} \cdot g_m$-Werte erhält man dann sowohl aus der absoluten Intensität $I_{m \leftarrow n}$ der Linien als auch aus dem Intensitätsverhältnis einer Argon- zu einer Wasserstofflinie nach der für jede Spektrallinie gültigen Beziehung Gl. (9).

In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, daß die Auswertung von Gl. (11) für ein Argon-Wasserstoffplasma zeigt, daß infolge der nur wenig verschiedenen Ionisierungsspannungen dieser beiden Elemente (E_i für Wasserstoff: 13,54 V, für Argon: 15,75 V) ein Argonbogen mit einem Gehalt von 5% Wasserstoff schon praktisch als reiner Argonbogen zu betrachten ist. Die Temperatur läßt sich dann bei noch geringerem Wasserstoffgehalt ohne Kenntnis der Partialdrucke direkt aus der SAHA-Gleichung für Argon allein bestimmen, sofern n_e bekannt ist.

Der *radiale Temperaturverlauf* in den Edelgasbögen wird bei bekannter Achsentemperatur durch Messung des radialen Intensitätsabfalls einer oder mehrerer Spektrallinien des Heliums oder Argons bzw. des Wasserstoffs nach Gl. (9) bestimmt, indem man die darin vorkommenden Größen sinngemäß auf die genannten Elemente bezieht.

Die von der Temperatur abhängige *radiale Plasmazusammensetzung* kann damit schließlich aus dem üblichen System der SAHA-Gleichungen, der Quasineutralitätsbedingung und dem DALTONschen Gesetz berechnet werden.

Experimenteller Teil

1. Der Lichtbogen

Der Lichtbogen entspricht im wesentlichen dem von W. LOCHTE-HOLTGREVEN und W. NISSEN [*14*] angegebenen und genau beschriebenen Typ des gaswirbelstabilisierten Rohrbogens. Die massiven Wolframelektroden sind jetzt durch Wolframelektroden von 5 bzw. 8 mm mit zentrischen Bohrungen von 2,8 bzw. 3,5 mm ersetzt, so daß die „end-on" austretende Strahlung zur Beobachtung gelangen kann. Bei dem Führungsrohr für den Bogen wird auf Wasserkühlung verzichtet. Das im Betrieb rotglühende Führungsrohr ist dann wesentlich geringeren Temperatur- und Druckgradienten ausgesetzt, so daß der Bogen auch bei Stromstärken bis 200 Amp mehrere Sekunden lang brennen kann, ohne daß eine Zerstörung des Bogengehäuses auftritt.

Der Elektrodenabstand läßt sich durch magnetische Führungen beliebig einstellen. Die in Gl. (4) eingehende axiale Bogenfeldstärke ermittelt man in der üblichen Weise aus der Änderung der Bogenspannung mit dem Elektrodenabstand bei konstant gehaltener Stromstärke.

Die gesamte Apparatur wird mittels einer Hg-Diffusionspumpe in Verbindung mit einer Vorpumpe evakuiert, bevor das zu untersuchende Gas bzw. Gasgemisch in die Apparatur gelangt. Der Wasserstoff wird handelsüblichen Druckflaschen entnommen, die Edelgase werden spektralrein aus Glasflaschen zugeführt. Die in der Bogensäule herrschenden Drucke sind an einem Manometer ablesbar.

Die Erzeugung eines reinen Wasserstoff- bzw. Argonspektrums bereitet, sofern Wolfram als Elektrodenmaterial verwandt wird, keine weiteren Schwierigkeiten. Dagegen ist die Aufnahme eines reinen Heliumspektrums mit einigen Schwierigkeiten verbunden: Infolge der relativ hohen Ionisierungsspannung des Heliums übernehmen bei kleinen Stromstärken die stets in geringem Maße im Gas vorhandenen Verunreinigungen die Leitfähigkeit, so daß wegen der daraus folgenden verhältnismäßig niedrigen Temperaturen die Heliumlinien überhaupt nicht angeregt werden. Mit wachsender Stromstärke übernimmt dann im wesentlichen das Helium die Leitfähigkeit, Elektronendichte und Temperatur steigen plötzlich stark an und die Heliumlinien werden entsprechend intensiv emittiert.

Zur Vermeidung störender Fremdlinien ist für die Messung extrem reines Helium zu verwenden und die Apparatur muß vakuumdicht sowie sehr gut evakuiert sein.

Unter diesen Bedingungen gelingt es während der ersten 1,5 bis 2 sec des Bogenbrennens ein reines Heliumspektrum zu erzeugen, das durch Zugabe geringer Mengen Wasserstoff die BALMER-Linien als Begleiter für die Elektronendichtebestimmung enthält (Fig. 4). Die Leitfähigkeit wird fast ausschließlich vom Helium bestimmt (Fig. 6).

Läßt man den Heliumbogen länger als 2 bis 3 sec brennen, so ändert er plötzlich seine Farbe. Das zuerst grellweiße Licht wird bläulich und das Spektrum besteht dann zum größten Teil aus Wolframlinien. Die Bogenspannung sinkt auf die Hälfte ihres ursprünglichen Betrages ab; dieses deutet darauf hin, daß das Wolfram — das durch Verdampfen der Elektroden in den Bogen gelangt — die Leitfähigkeit übernommen hat.

2. *Optische Versuchsanordnung und Aufnahmetechnik*

Der Lichtbogen wurde mittels eines Achromaten ($f = 303$ mm) in „end-on"-Beobachtung auf den Spalt eines Steinheil-1-Prismen-Quarzspektrographen GH etwa 2fach vergrößert abgebildet. (Lineare Dispersion bei $H_\alpha = 107$ Å/mm, bei $H_\beta = 48$ Å/mm, bei λ 3500 Å = 20 Å mm.) Eine in der evakuierbaren Apparatur brennende Gasentladung kam der Justierung sehr zustatten. Das durch eine Blende

begrenzte Öffnungsverhältnis betrug je nach Bogenart und Stromstärke 1:60 bis 1:80. Das Lichtbogenspektrum gelangte erst dann zur Aufnahme, wenn der volle Elektrodenabstand erreicht war und der Bogen stabil brannte. Die Auslösung der Belichtung erfolgte magnetisch über eine Automatik. Der Elektrodenabstand lag jeweils zwischen 20 und 35 mm.

Vier bis sechs auf jeder Platte bei gleicher Belichtungszeit aufgenommene und durch SCHOTTsche Graufilter abgestufte Bogenspektren gestatteten, den Intensitätsunterschied zwischen Linienmitte und Untergrund auch bei den starken Linien wie z.B. H_α zu überbrücken.

Zwei Reihen spektralzerlegter Intensitätsschwärzungsmarken verschiedener Stärke wurden mittels eines 6stufigen Platinfilters der Firma *Zeiss* hergestellt, indem man das Filter direkt vor den Spektrographenspalt setzte und mit der von dem Positivkrater eines Graphitbogens ausgehenden Strahlung belichtete.

Schließlich gelangte auf jeder Platte noch das Spektrum eines Strahlungsnormals zur Aufnahme. Als solches wurde die von J. EULER [*4*] neu vermessene, von dem positiven Krater eines kurz vor dem Zischeinsatz brennenden Graphitbogens emittierte Strahlung verwandt. Als Anode diente dabei die spektralreine Kohle *Ringsdorff* RW II von 4 mm Durchmesser. Als Kathode wurde die *Ringsdorff*-Kohle γ-*S* verkupfert verwandt.

Die Belichtungszeiten für Lichtbogen, Stufen und Strahlungsnormal waren für jede Platte gleich groß und variierten je nach Bogenart zwischen $^1/_2$ und $^3/_2$ sec. Fehler infolge des SCHWARZSCHILD-Exponenten ließen sich dadurch vermeiden.

Als Aufnahmematerial diente die von $\lambda = 6900$ Å bis weit in das ultraviolette Wellenlängengebiet empfindliche *Perutz-Spektralplatte 680 rot.* Entwickelt wurde in *Agfa-Atomal-Ultrafeinkornentwickler.*

Resultate und Diskussion der Meßergebnisse

1. Messungen am Wasserstoffbogen

Der in der Bogensäule herrschende Druck variierte von 0,4 bis 0,8 Atm. Das Spektrum zeigte nur die stark verbreiterten BALMER-Linien (letzte sichtbare Linie H_9 bis H_{11}) einschließlich des Seriengrenzkontinuums. Zur Elektronendichtebestimmung wurde die Linie H_β herangezogen. Die Achsentemperatur und radiale Temperaturverteilung sind nach den verschiedenen Verfahren in der angegebenen Weise ermittelt worden und für einige Drucke in Fig. 1 wiedergegeben.

Die Plasmazusammensetzung als Funktion der Temperatur für einen Bogen mit dem Druck von 0,70 Atm zeigt Fig. 2.

Wie bereits erwähnt, hat man bei der Auswertung des Leitfähigkeitsintegrals Gl. (4) dafür zu sorgen, daß das Produkt $n_0^{\mathrm{H}} Q_0^{\mathrm{H}}$ die Größe $n_+^{\mathrm{H}} Q_+^{\mathrm{H}}$

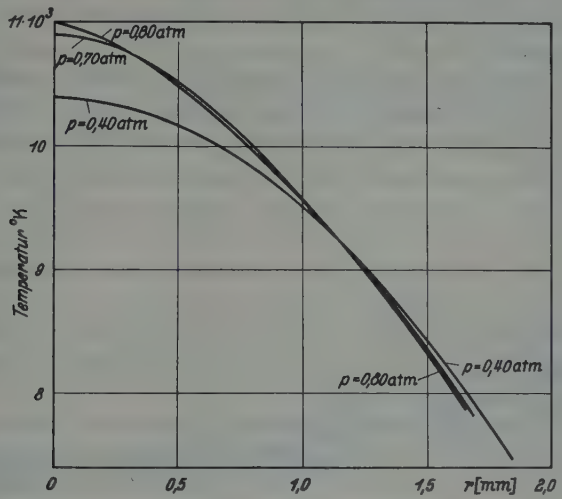


Fig. 1. Radiale Temperaturverteilung im H-Bogen bei verschiedenen Drucken p; $I = 16 \pm 1{,}5$ Amp

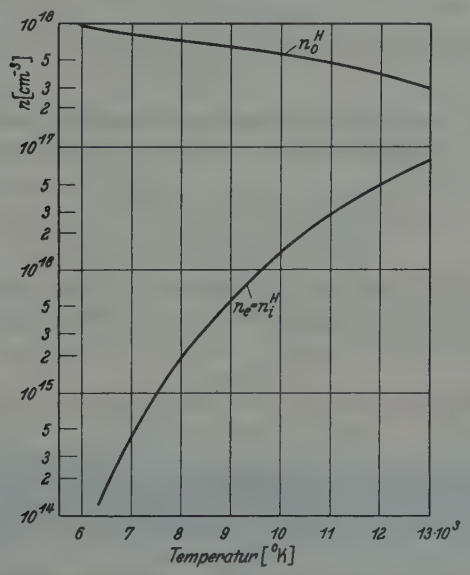


Fig. 2. Plasmazusammensetzung des H-Bogens. $p = 0{,}70$ Atm; $I = 15{,}6$ Amp

übertrifft, damit Fehler von Q_+^{H} nicht so stark ins Gewicht fallen. Diese Bedingung ist hier hinreichend erfüllt, da infolge der großen Werte von Q_0^{H} die Größe $n_0^{\mathrm{H}} Q_0^{\mathrm{H}}$ fast eine Zehnerpotenz größer ist als $n_+^{\mathrm{H}} Q_+^{\mathrm{H}}$. Der

unterschiedliche Verlauf des Ionenquerschnitts Q_+^{H} mit T nach Gl. (5) bis (8) ist in Fig. 3 dargestellt.

Die Auswertung von Gl. (4) liefert für Q_0^{H} schließlich die in Tabelle 1 zusammengestellten Werte.

Die durch die verschiedenen Formeln für den Ionenquerschnitt hervorgerufenen Abweichungen in Q_0^{H} sind äußerst gering und liegen alle innerhalb der Fehlergrenze. Bildet man daher das Mittel über sämtliche

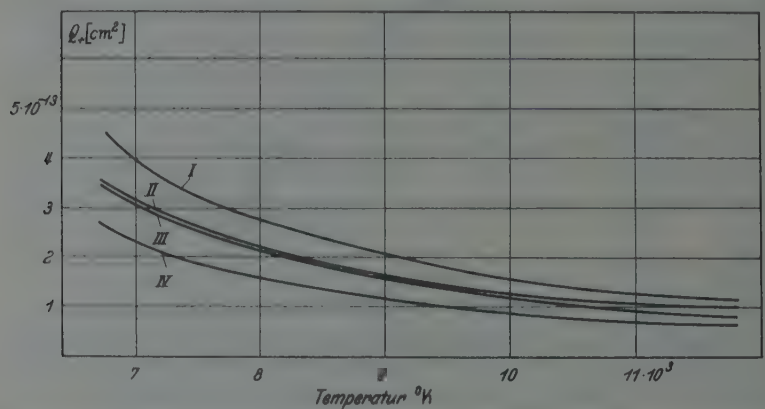


Fig. 3. Q_+^{H} als Funktion von T. Kurve I nach Gl. (5), Kurve II nach Gl. (6), Kurve III nach Gl. (7), Kurve IV nach Gl. (8) berechnet

Werte, so folgt als mittlerer Wirkungsquerschnitt der neutralen H-Atome gegenüber thermischen Elektronen im Temperaturbereich

$$7000 \leq T\,[^\circ\mathrm{K}] \leq 11\,000$$

$$\underline{Q_0^{\mathrm{H}} = 2{,}2_4 \cdot 10^{-14}\,\mathrm{cm}^2 \pm 35\,\%}\,.$$

Der von H. MAECKER und TH. PETERS [*18*] am wasserstabilisierten Lichtbogen gemessene Wert $Q_0^{\mathrm{H}} = 1{,}3 \cdot 10^{-14}\,\mathrm{cm}^2$ unterscheidet sich von

Tabelle 1

p [Atm]	I [Amp]	E [V/cm]	n_e [cm⁻³]	Mit Q_+ nach GVOSDOVER	Mit Q_+ nach CHAPMAN und COWLING	Mit Q_+ nach SPITZER und HÄRM	Mit Q_+ empirisch nach MAECKER
				$Q_0^{\mathrm{H}} \cdot 10^{14}$ [cm²]	$Q_0^{\mathrm{H}} \cdot 10^{14}$ [cm²]	$Q_0^{\mathrm{H}} \cdot 10^{14}$ [cm²]	$Q_0^{\mathrm{H}} \cdot 10^{14}$ [cm²]
0,40	17,2	73	$1{,}1_0 \cdot 10^{16}$	$2{,}2_0$	$2{,}2_5$	$2{,}2_4$	$2{,}3_2$
0,60	14,6	75	$1{,}3_5 \cdot 10^{16}$	$1{,}9_5$	$2{,}0_5$	$2{,}0_5$	$2{,}1_0$
0,70	15,6	74	$2{,}4_0 \cdot 10^{16}$	$2{,}1_5$	$2{,}2_5$	$2{,}2_5$	$2{,}3_8$
0,80	16,0	77	$2{,}9_0 \cdot 10^{16}$	$2{,}3_5$	$2{,}4_5$	$2{,}4_5$	$2{,}5_0$
Mittel				$2{,}1_6$	$2{,}2_5$	$2{,}2_5$	$2{,}3_3$

p = Druck in der Bogensäule, I = Bogenstromstärke, E = axiale Feldstärke, n_e = Elektronendichte in der Bogenachse.

dem hier gemessenen um einen Faktor 1,7. Dieser Unterschied dürfte im Rahmen der Meßgenauigkeit der hier angewandten Methode überhaupt liegen, die sowohl genaue Bestimmung des radialen Temperaturverlaufs als auch der Elektronendichte voraussetzt. Weiter verlangt diese Methode hinreichend genaue Kenntnis des Ionenquerschnitts und genaue Messung der Feldstärke. Die größten Fehler dürften dabei dem Temperaturprofil zuzuschreiben sein: Kleine Schwankungen der Bogensäule um die Bogenachse herum täuschen einen zu geringen Temperaturabfall vor, so daß dadurch die Wirkungsquerschnitte etwas zu groß bestimmt werden.

Berücksichtigt man die durch die n_e-Bestimmung und die Bestimmung des radialen Temperaturverlaufes auf Q_0^{H} wirkenden Fehler mit je $\pm 15\,\%$, und die durch die Ionenquerschnitte und die Feldstärkemessungen hervorgerufenen Fehler mit zusammen $\pm 5\,\%$, so resultiert für Q_0^{H} ein Fehler von $\pm 35\,\%$, der eher zu tief als zu hoch liegen dürfte. Beachtet man ferner, daß in den von H. Maecker und Th. Peters bestimmten Wasserstoffquerschnitt noch die Unsicherheit des Sauerstoffquerschnittes Q_0^{O} eingeht, so darf zwischen beiden Werten befriedigende Übereinstimmung festgestellt werden.

Die von L. Mower [*20*] und H. S. W. Massey und B. L. Moiseiwitsch [*19*] aus theoretischen Überlegungen abgeleiteten Wirkungsquerschnitte des H-Atoms ergeben für denselben Temperaturbereich Werte von 2,2 bis $2{,}5 \cdot 10^{-15}\,\mathrm{cm}^2$. Diese liegen praktisch eine Zehnerpotenz unter dem experimentell ermittelten Wert und fallen vollkommen aus der Fehlergrenze heraus. Der nach der ersten Bornschen Näherung berechnete Wasserstoffquerschnitt $4\pi\, a_0^2 = 3{,}6 \cdot 10^{-16}\,\mathrm{cm}^2$ ist sogar zwei Zehnerpotenzen kleiner als der experimentell bestimmte.

2. *Messungen am Heliumbogen*

Das Spektrum des Heliumbogens zeigt Fig. 4. Die Kontraktion der Bogensäule ist nicht ganz so stark wie beim Wasserstoffbogen.

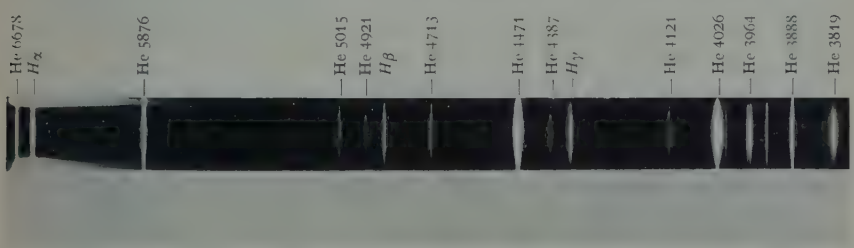


Fig. 4. „end-on"-Aufnahme des Heliumspektrums

Die Achsentemperatur wurde in der angegebenen Weise ermittelt. Wegen der schwachen Emission des He-Bogens im grünen Spektral-

bereich bereitet die Festlegung des kontinuierlichen Untergrundes dort Schwierigkeiten. Neben der Linie H_β wurde daher auch die Linie H_γ zur Elektronendichtebestimmung mit herangezogen.

Der radiale Temperaturverlauf wurde aus dem Intensitätsabfall der Linien He λ 4471 Å und He λ 4026 Å, in einem Falle auch noch aus dem Verlauf der Linie H_β bestimmt.

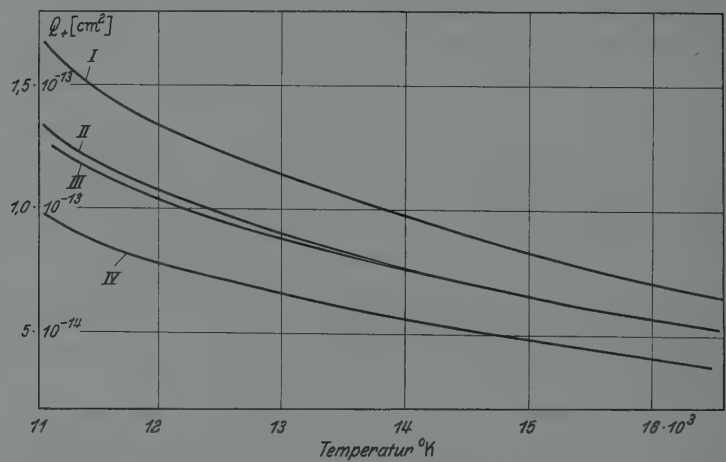


Fig. 5. Q_+^{He} als Funktion von T. Kurve I nach Gl. (5), Kurve II nach Gl. (6), Kurve III nach Gl. (7) und Kurve IV nach Gl. (8) berechnet

Infolge der relativ kleinen Wirkungsquerschnitte der Edelgasatome einerseits und der verhältnismäßig hohen Elektronendichten (von $9 \cdot 10^{15}$ bis $1{,}7 \cdot 10^{16}$ cm^{-3}) andererseits nimmt $n_0^{He} Q_0^{He}$ dieselbe Größenordnung an wie $n_+^{He} Q_+^{He}$. Dementsprechend fallen die Unterschiede der einzelnen Formeln für Q_+^{He} bei der Bestimmung von Q_0^{He} stärker als beim Wasserstoff ins Gewicht. Dasselbe gilt in noch stärkerem Maße für Argon. Eine Erniedrigung von n_e ist nicht mehr möglich. Die wegen des Wasserstoffs in Gl. (4) eingehende Größe $n_0^H Q_0^H$ darf wegen ihres kleinen Betrages gegenüber den anderen Größen bei der Auswertung vernachlässigt werden.

Tabelle 2

p [Atm]	I [Amp]	E [V/cm]	n_e [cm^{-3}]	Mit Q_+ nach GVOSDOVER	Mit Q_+ nach CHAPMAN und COWLING	Mit Q_+ nach SPITZER und HÄRM	Mit Q_+ empirisch nach MAECKER
				$Q_0^{He} \cdot 10^{16}$ [cm²]	$Q_0^{He} \cdot 10^{15}$ [cm²]	$Q_0^{He} \cdot 10^{15}$ [cm²]	$Q_0^{He} \cdot 10^{15}$ [cm²]
0,70	85	21	$1{,}7 \cdot 10^{16}$	9,5	$1{,}1_3$	$1{,}0_7$	$1{,}4_0$
0,85	62	20	$9{,}7 \cdot 10^{15}$	8,5	$1{,}0_0$	$0{,}9_6$	$1{,}2_5$
0,85	58	20	$9{,}5 \cdot 10^{15}$	7,0	$0{,}8_4$	$0{,}8_0$	$1{,}0_3$
0,85	60	20	$9{,}5 \cdot 10^{15}$	9,3	$1{,}1_0$	$1{,}0_0$	$1{,}3_7$
Mittel				8,6	$1{,}0_2$	$0{,}9_6$	$1{,}2_6$

Für die Wirkungsquerschnitte Q_0^{He} findet man die in Tabelle 2 zusammengefaßten Werte.

Mittelt man auch hier trotz der relativ großen Abweichungen von Q_0^{He}, wie sie unter Zugrundelegung der verschiedenen Formeln für den Ionenquerschnitt erhalten werden, so folgt für den Wirkungsquerschnitt neutraler He-Atome gegenüber thermischen Elektronen im Temperaturbereich

$$10000 \leq T\,[°K] \leq 16500$$

$$Q_0^{He} = 1{,}0_2 \cdot 10^{-15}\,cm^2 \pm 40\%.$$

Die Fehlergrenze ist mit $\pm 40\%$ angegeben und trägt der Tatsache Rechnung, daß die Schwankungen von Q_0^{He} infolge der verschiedenen Q_+^{He} größer sind als beim Wasserstoff.

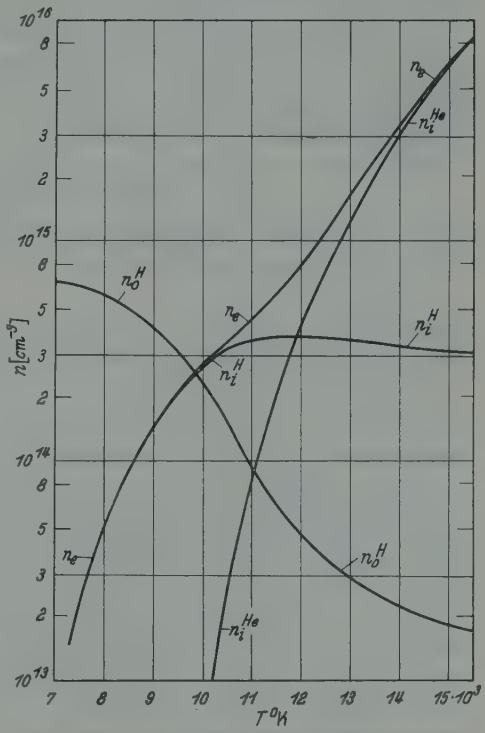


Fig. 6. Plasmazusammensetzung des He-Bogens. $p = 0{,}85$ Atm. n_0^{He} nicht mit eingezeichnet

C. Ramsauer, R. Kollath [22], [23] u. a. bestimmten den Wirkungsquerschnitt der Edelgase in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit der gestreuten Elektronen. Sie erhalten für Geschwindigkeiten, wie sie denjenigen der thermischen Elektronen im Lichtbogen entsprechen, Q_0^{He}-Werte in der Größe 5,5 bis $6{,}0 \cdot 10^{-16}\,cm^2$. Bei einem Vergleich der im Lichtbogen gemessenen Querschnitte mit den Ramsauer-Querschnitten ist allerdings zu beachten, daß letztere für kleine Winkelablenkungen der Elektronen gelten, während sich die im Lichtbogen gemessenen Q_0-Werte aus großen Winkelablenkungen mit entsprechender Impulsübertragung zusammensetzen. Unter Berücksichtigung dieser Tatsache und in Anbetracht der Genauigkeit der Meßmethoden kann befriedigende Übereinstimmung dieser auf verschiedene Weise gemessenen Wirkungsquerschnitte festgestellt werden.

Ch. Füchtbauer und Mitarbeiter [6] finden aus der Verschiebung der Spektrallinien des Na und K durch Helium als Fremdgas in Verbindung mit der Fermischen Theorie einen Wirkungsquerschnitt von

$4{,}35 \cdot 10^{-16}$ cm², der allerdings nur für den Fall verschwindend geringer Elektronengeschwindigkeiten gilt. Denselben Wert erhält H. B. WAHLIN [*29*] aus elektrischen Messungen für Elektronengeschwindigkeiten kleiner als 0,1 V. Ein unmittelbarer Vergleich dieser Werte mit unseren Messungen ist aber infolge der höheren Elektronengeschwindigkeiten im Lichtbogen nicht möglich.

Theoretische Berechnungen der Wirkungsquerschnitte wurden von HOLTSMARK, OPPENHEIMER, ALLIS und MORSE u. a. durchgeführt. Diese Rechnungen haben bis jetzt mehr qualitativen Charakter, so daß wir nicht weiter auf sie eingehen wollen.

3. Messungen am Argonbogen

Im Spektrum des Argonbogens finden sich als einzige Fremdlinien die verhältnismäßig stark verbreiterten Wasserstofflinien. Die Argonlinien sind relativ scharf.

Die Ermittlung der Achsentemperatur erfolgte ganz analog wie beim Heliumbogen. Während beim Heliumplasma infolge der unterschiedlichen Ionisierungsspannungen von H und He kleine Mengen Wasserstoff die Temperatur schon merklich ändern können, ist dieser Einfluß beim Argonbogen gering.

Die für die Bestimmung des Intensitätsverhältnisses einer Wasserstoff- zu einer Argonlinie nötigen *Oszillatorenstärken* $f_{n \leftarrow m}$ bzw. die Werte $f_{n \leftarrow m} \cdot g_m$, die zur Temperaturbestimmung in Gl. (11) eingehen, lassen sich für einige Argonlinien aus Intensitätsmessungen an einem Argon-Wasserstoffbogen bekannter Zusammensetzung bestimmen. Tabelle 3 enthält die nach Gl. (9) sowohl aus Absolut- als auch aus Relativintensitäten im Vergleich mit den Wasserstofflinien H_β und H_γ aus fünf photographischen Platten ermittelten $f_{n \leftarrow m} \cdot g_m$-Werte der wichtigsten

Tabelle 3

λ [Å]	E_n [V]	g_m	g_n	$f_{n \leftarrow m} \cdot g \cdot 10^3$	$f_{n \leftarrow m} \cdot 10^3$	$A_{m \leftarrow n} \cdot 10^{-6}$ [sec⁻¹]	$\frac{\Delta f}{f} = \frac{\Delta A}{A}$ in ± ... %
4511	14,57	3	1	$3{,}1_0$	$1{,}0_3$	$1{,}0_2$	20
4300	14,50	3	5	$4{,}9_8$	$1{,}6_5$	$0{,}35_8$	20
4272	14,52	3	3	$6{,}2_0$	$2{,}0_7$	$0{,}75_5$	20
4266	14,53	3	5	$3{,}8_7$	$1{,}2_9$	$0{,}28_4$	18
4259	14,73	3	1	10,8	$3{,}6_0$	$3{,}9_7$	15
4185	14,68	1	3	$3{,}2_7$	$3{,}2_7$	$0{,}41_6$	15
4164	14,52	5	3	$1{,}9_2$	$0{,}38_4$	$0{,}24_6$	40
4158	14,53	5	5	21,7	$4{,}3_4$	$1{,}6_7$	10
4045	14,68	3	5	$4{,}5_2$	$1{,}5_1$	$0{,}36_8$	10
3949	14,68 14,68	5 5	5 3	$3{,}2_0$	$0{,}32_0$	$0{,}17_1$	15

im sichtbaren Spektralbereich gelegenen Argonlinien. Die Oszillatorenstärken $f_{n \leftarrow m}$ und Übergangswahrscheinlichkeiten $A_{m \leftarrow n}$ sind daraus unter Berücksichtigung der in den Spektraltabellen von CH. E. MOORE (1945) angegebenen Werte für J mit $g = 2J + 1$ ausgerechnet worden.

Der *radiale Temperaturverlauf* wurde in Verbindung mit Gl. (9) aus dem radialen Intensitätsabfall der Argonlinien λ 4045 Å, λ 4158 Å und λ 4259 Å bzw. der Wasserstofflinie H_β bestimmt. Damit läßt sich die *Leitfähigkeitsgleichung* zur Ermittlung von Q_0^A auswerten.

Der niedrige Atomquerschnitt des Argons hat zur Folge, daß $n_+^A Q_+^A$ größer wird als $n_0^A Q_0^A + n_0^H Q_0^H$. Dementsprechend fällt der Unterschied der verschiedenen Formeln für Q_+ hier noch stärker als beim Heliumbogen ins Gewicht. Erst bei Elektronendichten von $\cong 1 \cdot 10^{15}$ cm^{-3} in der Bogenachse werden $n_0^A Q_0^A$ und $n_+^A Q_+^A$ von gleicher Größe. Diese geringen Elektronendichten sind aber in stabilisierten Lichtbögen nicht mehr zu erreichen.

Die für wachsende Elektronendichten nach Gl. (4) bestimmten Wirkungsquerschnitte sind in Tabelle 4 zusammengefaßt.

Tabelle 4

p [Atm]	I [Amp]	E [V/cm]	n_e [cm^{-3}]	Mit Q_+ nach GVOSDOVER	Mit Q_+ nach CHAPMAN und COWLING	Mit Q_+ nach SPITZER und HÄRM	Mit Q_+ empirisch nach MAECKER
				$Q_0^A \cdot 10^{17}$ [cm^2]	$Q_0^A \cdot 10^{17}$ [cm^2]	$Q_0^A \cdot 10^{16}$ [cm^2]	$Q_0^A \cdot 10^{16}$ [cm^2]
0,775	26	5	$2{,}3 \cdot 10^{16}$	—	7—9	1,5	6,4
0,775	33	5	$3{,}3 \cdot 10^{16}$	—	5—8	1,1	5,8
0,65*	47	10	$6{,}2 \cdot 10^{16}$	—	—	—	6,0
0,775	85	5	$8{,}5 \cdot 10^{16}$	—	—	—	3,7
Mittel				—	~8	1,3	5,5

Bei Zugrundelegung des Ionenquerschnitts nach GVOSDOVER würde man für Q_0^A negative Werte erhalten, wollte man mit dem gemessenen Leitwert in Übereinstimmung kommen. Bei Elektronendichten größer als $5 \cdot 10^{16}$ cm^{-3} versagen auch die von CHAPMAN und COWLING sowie von SPITZER und HÄRM angegebenen Formeln. Bei Elektronendichten von $6{,}2 \cdot 10^{16}$ cm^{-3} und $8{,}5 \cdot 10^{16}$ cm^{-3} läßt sich nur noch in Verbindung mit der von MAECKER angegebenen Formel für Q_+ ein Q_0^A-Wert herleiten. Tabelle 4 zeigt ferner einen Gang von Q_0^A mit n_e, der dahin geht, daß die Q_0^A-Werte, die unter Verwendung von Q_+ nach MAECKER erhalten werden, sich bei hohen Elektronendichten den Werten angleichen, wie man sie mit Hilfe von Q_+ nach SPITZER und HÄRM (unter Umständen auch

* Mit 35% Wasserstoff.

nach CHAPMAN und COWLING) für geringe Elektronendichten erhält. Wir fassen zusammen: Die von GVOSDOVER angegebene Formel für Q_+ liefert bei den hier vorliegenden Elektronendichten zu große Werte. Bei kleinen Elektronendichten gilt offensichtlich die nach SPITZER und HÄRM (bzw. nach CHAPMAN und COWLING) benannte Formel, während bei hohem Ionisationsgrad besser die von MAECKER angegebene Formel für Q_+ zu verwenden ist.

Aus Tabelle 4 folgt als mittlerer Wirkungsquerschnitt gegenüber Elektronen im Temperaturbereich $7000 \leq T\,[°\mathrm{K}] \leq 12500$

$$\underline{Q_0^{\mathrm{A}} = 2{,}5 \cdot 10^{-16}\,\mathrm{cm}^2.}$$

Die von C. RAMSAUER, R. KOLLATH [*22*], [*23*] u. a. ermittelten Wirkungsquerschnitte liegen für den hier betrachteten Temperaturbereich zwischen 1 bis $3 \cdot 10^{-16}\,\mathrm{cm}^2$. Die Meßwerte der verschiedenen Autoren streuen in dem hier interessierenden Gebiet stark. Die am Lichtbogen gemessenen Q_0^{A}-Werte stimmen im Rahmen der Meßgenauigkeit mit diesen Werten befriedigend überein.

Schließlich sei noch der Wirkungsquerschnitt für Elektronengeschwindigkeiten kleiner als 0,1 V angegeben: CH. FÜCHTBAUER und Mitarbeiter [*6*] erhalten aus der Verschiebung der Spektrallinien des Na und K den Wert $7{,}12 \cdot 10^{-16}\,\mathrm{cm}^2$. H. B. WAHLIN [*29*] bestimmt mittels einer elektrischen Methode den Wirkungsquerschnitt von Argon zu $7{,}2 \cdot 10^{-16}\,\mathrm{cm}^2$. Über den Vergleich dieser Werte mit den am Lichtbogen bestimmten Querschnitten gilt das schon beim Helium Gesagte.

Weitere Messungen von Wirkungsquerschnitten sind bis jetzt nicht bekannt.

Dem Direktor des Instituts, Herrn Professor Dr. LOCHTE-HOLTGREVEN, möchte ich für die Themenstellung sowie für viele wertvolle Hinweise meinen aufrichtigen Dank sagen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die Überlassung des Spektrographen und der Stromversorgungsanlage.

Literatur

[*1*] CHAPMAN, S., and T. G. COWLING: The Math. Theorie of non-Uniform Gases. Cambridge: Univ.-Press 1953. — [*2*] COHEN, R. S., L. SPITZER and McR. ROUTLY: Phys. Rev. **80**, 230 (1950). — [*3*] COWLING, T. G.: Proc. Roy. Soc. Lond. A **183**, 453 (1945). — [*4*] EULER, J.: Ann. d. Phys. (6) **11**, 203 (1952). — [*5*] FÜCHTBAUER, CH., u. H. J. REIMERS: Z. Physik **97**, 1 (1935). — [*6*] FÜCHTBAUER, CH., P. SCHULZ u. H. BRANDT: Z. Physik **90**, 403 (1934). — [*7*] GVOSDOVER, S. D.: Phys. Z. Sowjet, **12**, 164 (1937). — [*8*] HOLTSMARK, J.: Z. Physik **20**, 162 (1919); **25**, 73 (1924). — Ann. d. Phys. **58**, 577 (1919). — [*9*] INGLIS, D. R., and R. TELLER: Astr. phys. J. **90**, 439 (1939). — [*10*] JÜRGENS, G.: Z. Physik **134**, 21 (1952). — [*11*] KRAMERS, H. A.: Phil. Mag. **46**, 836 (1923). — [*12*] LANDOLT-BÖRNSTEIN: Tabellen,

6. Aufl., Bd. 1, Teil 1, S. 323ff. 1950. — [*13*] LENZ, W.: Z. Physik **80**, 423 (1933). — [*14*] LOCHTE-HOLTGREVEN, W., u. W. NISSEN: Z. Physik **133**, 124 (1952). — [*15*] MAECKER, H.: Ergebn. exakt. Naturwiss. **25**, 293 (1951). — [*16*] MAECKER, H.: Z. physik. Chem. **198**, 318 (1950). — [*17*] MAECKER, H., u. TH. PETERS: Z. Physik **139**, 448 (1948). — [*18*] MAECKER, H., TH. PETERS u. H. SCHENK: Z. Physik **140**, 119 (1955). — [*19*] MASSEY, H. S. W., and B. L. MOISEIWITSCH: Proc. Roy. Soc. Lond. A **205**, 483 (1951). — [*20*] MOWER, L.: Phys. Rev. **89**, 947 (1953). — [*21*] OSTERBROCK, D. E.: Phys. Rev. **87**, 468 (1952). — [*22*] RAMSAUER, C.: Ann. d. Phys. **64**, 513 (1921); **66**, 545 (1921); **72**, 345 (1923). — [*23*] RAMSAUER, C., u. R. KOLLATH: Ann. d. Phys. **3**, 536 (1929). — [*24*] SCHMALJOHANN, P.: Staatsexamensarbeit Kiel 1936, unpubl. — [*25*] SCHULZ, P.: Ann. d. Phys. (6) **1**, 318 (1947). — [*26*] SPITZER, L., and E. HÄRM: Phys. Rev. **89**, 977 (1953). — [*27*] UNSÖLD, A.: Physik der Sternatmosphären, 2. Aufl. Berlin: Springer 1955. — [*28*] VERWEY, S.: The STARK-Effekt of Hydrogen in Stellar Spektra. Diss. Amsterdam 1936. — [*29*] WAHLIN, H. B.: Phys. Rev. **37**, 260 (1931). — [*30*] WEISSKOPF, V.: Z. Physik **75**, 287 (1932). — Phys. Z. **34**, 1 (1933).

Zeitschrift für Physik, Bd. 146, S. 314—319 (1956)

Aus dem Elektrotechnischen Institut der Technischen Hochschule Stuttgart

Die Überlagerung der kathodischen Sekundär- und Photoemission bei Niederdruck-Entladungen

Von

W. Kluge und A. Schulz

Mit 4 Figuren im Text

(Eingegangen am 16. Juni 1956)

Es ist bekannt, daß an Kathoden mit halbleitenden Oberflächenschichten aus Cäsiumoxyd bzw. Cäsiumantimonid im Gebiet der selbständigen Entladung eine Ermüdung der Sekundäremission auftritt, welche reversiblen Charakter hat. Verfasser können zeigen, daß dabei gleichzeitig auch die Emissionszentren für Photoelektronen ermüden, ohne daß die Kathode einer Fremdbestrahlung mit Licht unterzogen wurde. Sie glauben daraus schließen zu dürfen, daß die Emissionszentren für die Sekundärelektronen und für die Photoelektronen an den o. a. Kathoden identisch sind.

Einleitung

Bekanntlich erfolgt an den kalten Kathoden von Niederdruck-Entladungsgefäßen eine Auslösung von Sekundärelektronen durch Stoß positiver Gasionen. Die Bedeutung dieser kathodischen Sekundäremission liegt darin, daß ohne sie keine selbständige Entladung eingeleitet und aufrecht erhalten werden kann. Das folgt aus der Stationäritätsbedingung der selbständigen Entladung:

$$\gamma\left(e^{\int_0^d \alpha\, dx} - 1\right) = 1$$

α Volumen-Ionisierungskoeffizient, γ Oberflächen-Ionisierungskoeffizient, d Elektrodenabstand.

Dabei ist es gleichgültig, wie im einzelnen der Elementarakt der Sekundäremission abläuft, wenn nur die Stationarität in der Entladungsbahn gewahrt bleibt. Die Gasentladungsforschung hat sich bisher wenig mit den Einzelheiten des Elementarprozesses der kathodischen Sekundäremission durch Ionenstoß beschäftigt. So ist es nicht weiter verwunderlich, wenn in einer der neuesten Monographien über Gasentladungen [*3*] festgestellt wird, daß der Ablauf des Auslösevorganges der Sekundärelektronen unbekannt sei. Wir können nun durch die Überlagerung der Sekundär- und der Photoemission zur Aufklärung des eigentlichen Sekundäremissionsprozesses und damit zur Lösung einer die Gasentladungsphysik interessierenden Frage einen Beitrag leisten. Darüber

hinaus können die zur Zeit bestehenden Vorstellungen über die physikalisch-chemische Struktur von Kathoden mit halbleitenden Schichtenkomponenten kritisch beleuchtet werden.

Versuchsausführung und Ergebnisse

Die Besonderheit unserer Versuchstechnik besteht darin, daß wir den zeitlichen Verlauf der kathodischen Sekundär- und Photoemission gemeinsam verfolgen können. Wir haben dazu eine Niederdruck-Entladungsstrecke mit einer Gasfüllung von etwa 0,1 Torr Argon verwendet. Sie war mit einer zusammengesetzten Kathode, die eine relativ dicke halbleitende Cäsiumoxydschicht im Sinne von DE BOER [*1*] besaß, ausgerüstet. Für diese Kathode gilt gemäß Fig. 2 das Strukturschema: [Ag]—Cs_2O, Cs, Ag—Cs. In diesem Strukturschema bedeuten: [Ag] das Trägermetall; Cs_2O, Cs, Ag die Cäsiumoxydschicht mit eingelagertem Silber und Cäsium in atomarer Verteilung (Überschußhalbleiter); Cs eine an der Oxydoberfläche adsorbierte, vermutlich monoatomare Cäsiumschicht. Im allgemeinen werden solche Schichten als Photokathoden verwendet. Sie zeichnen sich durch eine hohe Quantenausbeute aus. Im selektiven Spektralgebiet (~800 mμ) wird der Wert von ~1% erreicht. Der Elektrodenaufbau der verwendeten Entladungsgefäße war nahezu zylindersymmetrisch. Die Kathode befand sich unmittelbar auf der Glaswand, die schleifenförmige Anode im Zentrum des Gefäßes.

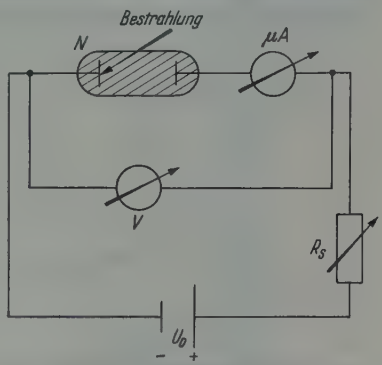


Fig. 1. Schaltung der Niederdruck-Entladungsstrecke. *N* Niederdruck-Entladungsstrecke; R_s Stabilisierungswiderstand; U_0 treibende Spannung

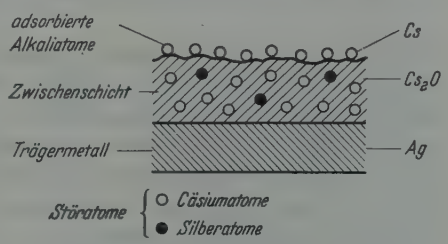


Fig. 2. Schematische Darstellung des Aufbaues der Cäsiumoxydkathode. Dicke der halbleitenden Zwischenschicht $\sim 10^{-5}$ cm. Mutmaßliche Konzentration der Störatome $\sim 10^{18}/cm^3$

Die Versuchsausführung soll an Hand der Fig. 3 beschrieben werden: Unter Anwendung der Schaltung gemäß Fig. 1 wird eine Glimmentladung in der Niederdruck-Entladungsstrecke unterhalten. Die Spannung U_0 wird einem mit Glimmstabilisatoren versehenen Netzgerät entnommen. Das Netzgerät wird primärseitig mit einer geregelten Wechselspannung gespeist. Auf diese Weise kann eine Konstanz der Spannung U_0 von $\pm 0{,}5\,\%$ erzielt werden. Das Versuchsgefäß war in einem lichtdichten

Gehäuse untergebracht, so daß keine lichtelektrische Emission der Kathode durch Fremdlicht auftreten konnte. Eine kathodische Photoemission, ausgelöst durch die im Entladungsraum laufend entstehenden Photonen, läßt sich dabei allerdings nicht vermeiden. Man weiß jedoch, daß die Zahl der Elektronen, die auf diesem Wege erzeugt werden, klein ist gegenüber der Zahl der gleichzeitig ausgelösten Sekundärelektronen [2]. Der zeitliche Verlauf des Glimmstromes wird unter konstant gehaltener Beschaltung des Entladungsgefäßes mit Hilfe eines μA-Meters

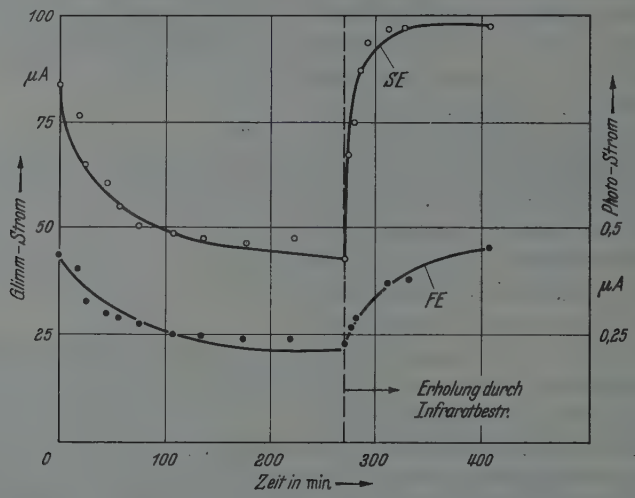


Fig. 3. Gleichzeitige reversible Ermüdung der Sekundäremission (*SE*), ausgedrückt durch den Glimmstrom*, und der Photoemission (*FE*) an einer Cäsiumoxydkathode gemäß dem Strukturschema der Fig. 2

aufgenommen und in der oberen Kurve der Fig. 3 dargestellt. Für diese Kurve gilt der linke Ordinatenmaßstab. In bestimmten Zeitintervallen haben wir die Glimmentladung durch Unterbrechung des Stromkreises nun für kurze Zeit gelöscht, um den Photoeffekt der Kathode zu messen. Dabei wurde die treibende Spannung U_0 des Entladekreises auf 15 V erniedrigt, um eine innere Verstärkung des Photostromes durch Stoßionisation des Füllgases zu verhindern. Die untere Kurve mit dem rechten Ordinatenmaßstab zeigt nun den zeitlichen Verlauf der Photoemission der Kathode. Wir erhalten das bemerkenswerte Ergebnis, daß die Photoemission genau so wie die Sekundäremission während des Entladevorganges stetig absinkt. Wir dürfen auch sagen, daß die Kathode *gleichzeitig* im Emissionsvermögen für Photoelektronen und Sekundärelektronen ermüdet. Dieses Ermüdungsgeschehen ist jedoch reversibel, wie der rechte Teil der Fig. 3 zeigt. Nach einer Zeit von 270 min wurde nämlich die Entladung durch Unterbrechung des Stromkreises gelöscht

* Wie schon früher erläutert [5], dient als Maß für γ der Glimmstrom.

und die Kathode für wenige Sekunden einer kräftigen Infrarotbestrahlung unter Zuhilfenahme eines technischen Infrarotstrahlers (Hellstrahler) unterzogen. Die Strahlungsleistungsdichte dieser Infrarotbestrahlung auf der Photokathode belief sich auf etwa 300 mW/cm². Nach bestimmten Zeitintervallen erfolgte kurzzeitig eine Messung der Sekundäremission und der Photoemission. Dabei zeigt sich, daß die Kathode bezüglich des Emissionsvermögens wieder in ihren Ausgangszustand zurückkehrt. Der Ermüdungsvorgang ist also kein bleibender,

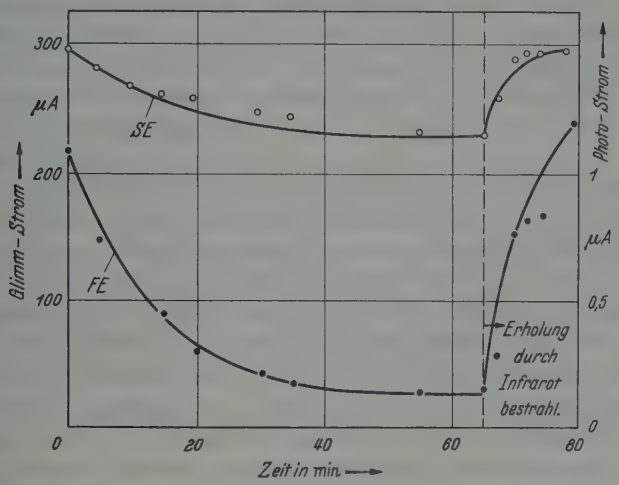


Fig. 4. Gleichzeitige reversible Ermüdung der Sekundäremission (*SE*), ausgedrückt durch den Glimmstrom und der Photoemission (*FE*) an einer durchsichtigen Cäsiumantimonidkathode. Strukturschema: Cs_3Sb

sondern er wird durch das Entladungsgeschehen lediglich vorübergehend verursacht. Wir kommen damit zu einem weiteren bemerkenswerten Versuchsergebnis, welches darin besteht, daß die lichtelektrische Ermüdung nicht nur — wie schon lange bekannt — durch eine starke Bestrahlung der Kathode mit Licht, sondern auch durch das Entladungsgeschehen selbst hervorgerufen werden kann. Fig. 4 zeigt das gleiche Ergebnis für eine durchsichtige Cäsiumantimonidkathode.

Im Prinzip wird auch hier eine reversible Ermüdung der Sekundäremission und Photoemission beobachtet. Die Ermüdungs- und Erholungsvorgänge laufen jedoch mit anderen Zeitkonstanten ab. Der Vergleich der beiden Ermüdungsprozesse gestattet uns nun, eine Aussage über die Natur der Sekundär-Emisssionszentren zu machen.

Deutung der experimentellen Ergebnisse

Dazu soll von der unteren Kurve der Fig. 3, der lichtelektrischen Ermüdung, ausgegangen werden. Die Bildung des Photostromes wird bei den Cäsiumoxydkathoden hauptsächlich durch den selektiven Photo-

effekt besorgt. Dieser erfolgt an den auf der Cäsiumoxydoberfläche adsorbierten Cs-Atomen. Die adsorbierten Atome bewirken im Sinne von Gudden und Pohl [*4*] eine selektive optische Absorption. Durch Abgabe der Photoelektronen werden sie in den ionisierten Zustand überführt. Durch allzu starke Lichtbestrahlung kann dabei nun eine Ermüdung des Emissionsvermögens hervorgerufen werden, die sich unter bestimmten Voraussetzungen als reversibel erweist [*1*]. Man mißt dann Photostromkurven, die den unteren Kurven — und zwar den linken Zweigen — der Fig. 3 und 4 entsprechen. Diese reversible lichtelektrische Ermüdung deutet man als eine Behinderung der Elektronennachlieferung von der metallischen Unterlage Ag zu den ionisierten Emissionszentren durch die halbleitende Cäsiumoxydschicht hindurch. In dieser halbleitenden Schicht können nämlich „Nachlieferungselektronen" an Störstellen oder auch an den Korngrenzen des Mischkristalles hängen bleiben. Als Störstellen haben dabei wahrscheinlich überschüssige Cs-Atome zu gelten [*6*], die in der Cäsiumoxydschicht eingelagert sind. Als Folge davon fällt im zeitlichen Mittel eine gewisse Zahl von photoelektrischen Emissionszentren aus. Wir haben nun in unseren Versuchen diese lichtelektrische Ermüdung nicht durch eine intensive Lichtbestrahlung, sondern durch eine *Glimmentladung* hervorgerufen. Dieses Ermüdungsgeschehen ist nun unseres Erachtens nur dann erklärlich, wenn die zur Aufrechterhaltung der Glimmentladung notwendigen kathodischen Sekundärelektronen ebenfalls an den adsorbierten Cs-Atomen ausgelöst werden. Das heißt aber mit anderen Worten, daß die Emissionszentren für die kathodischen Sekundärelektronen und für die Photoelektronen identisch sein müssen. Wenn das der Fall ist, dann muß aber auch der Ermüdungsprozeß der Sekundäremission reversibel sein. Die obere Kurve, rechter Zweig der Fig. 3 lehrt, daß dies tatsächlich der Fall ist. Wir haben bereits in einer früheren Veröffentlichung [*5*] diese Identität als Vermutung ausgesprochen. Durch die vorliegenden Untersuchungen findet sie nun ihre Bestätigung. Ein weiterer Beweis für die aufgefundene Identität wäre dann erbracht, wenn die durch Sekundäremission ermüdeten Kathoden eine langwellige optische Absorptionsbande aufweisen würden.

Hierfür spricht, daß die Ermüdung der Sekundäremission genau so wie die lichtelektrische Ermüdung durch Bestrahlung der Kathode mit infrarotem Licht aufgehoben werden kann. Messungen hierüber haben wir in Aussicht genommen.

Zusammenfassend glauben wir auf Grund unserer Messungen aussagen zu dürfen., daß an den genannten zusammengesetzten Kathoden mit halbleitenden Schichtenkomponenten die Sekundäremissions- und Photoemissionszentren identisch sind. Aus dieser Identität folgt, daß es in Wirklichkeit nur einen einzigen reversiblen Ermüdungsprozeß an

diesen Kathoden geben kann. Eine Unterscheidung zwischen lichtelektrischer Ermüdung und Ermüdung der Sekundäremission muß hinfällig werden, wenn es nur eine Art von Emissionszentren gibt. Nun weiß man schon lange aus der Erfahrung heraus, daß die reversible lichtelektrische Ermüdung an zusammengesetzten Kathoden gemäß Fig. 2 bei Überschreitung einer kritischen Photostromdichte von etwa 0,5 μA/cm^2 einsetzt [*1*]. Wenn es nun nur einen einzigen reversiblen Ermüdungsprozeß gibt, dann gilt dieser Erfahrungswert in gleicher Weise für die Sekundäremission. Es ist also für die Kathode gleichgültig, ob eine unselbständige Entladung auf sie einwirkt, etwa in Form eines gasverstärkten Photostromes, oder ob sie als Glimmkathode benutzt wird. Für die Gasentladungsphysik genügt es, die Kathode als Begrenzung des Entladungsraumes anzusehen, für die gewisse Randbedingungen vorgegeben sind.

Die inzwischen weit vorangeschrittene Theorie der Festkörper wird das Ergebnis unserer Untersuchungen vielleicht als notwendig und selbstverständlich erachten. Wir möchten meinen, daß eine direkte Beobachtung des natürlichen Geschehens auch hier unerläßlich ist und die letzten möglichen Zweifel behebt. Abschließend wollen wir bemerken, daß sich unsere experimentelle Beweisführung in der Weise verfeinern ließe, daß die genannten Kathoden im Vakuum mit Ionen beschossen werden.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für die Unterstützung dieser Arbeit gedankt.

Literatur

[*1*] Boer, J. H. de: Elektronenemission und Adsorptionserscheinungen. Leipzig 1937. — [*2*] Engstrom, R. W., and W. S. Huxford: Phys. Rev. **58**, 67 (1940). — [*3*] Gänger, B.: Der elektrische Durchschlag von Gasen. Berlin 1953. — [*4*] Gudden, B., u. R. W. Pohl: Z. Physik **34**, 245 (1925). — [*5*] Kluge, W., u. A. Schulz: Z. Physik **137**, 392 (1954). — [*6*] Rompe, R.: Abhandlungen aus der Sowjetischen Physik, Folge I. Berlin 1951.

Zeitschrift für Physik, Bd. 146, S. 320—332 (1956)

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Marburg a. d. Lahn

Geschwindigkeitsanalyse von LAVAL-Strahlen

Von

E. W. BECKER und W. HENKES

Mit 10 Figuren im Text

(Eingegangen am 25. Juni 1956)

Mit einer Laufzeitanordnung werden die Geschwindigkeitsverteilungen von Molekularstrahlen aus Wasserstoff, Argon und einem Gemisch beider Gase untersucht. Es zeigt sich, daß durch Verwendung einer LAVAL-Düse die relativen Halbwertsbreiten der Verteilungen bei den reinen Gasen etwa um den Faktor 2 gegenüber normalen „Ofen"-Strahlen vermindert werden können. Bei Zimmertemperatur sowie mit flüssiger Luft und flüssigem Wasserstoff als Kühlmittel ergeben sich für die mit der Düse erzeugten Wasserstoffmolekularstrahlen wahrscheinlichste Geschwindigkeiten von 2700, 1450 und 960 m/sec. Durch Beschleunigung von 20% Argon in 80% Wasserstoff und nachträgliche Abtrennung der leichten Komponente kann bei Zimmertemperatur ein praktisch reiner Argonstrahl mit einer wahrscheinlichsten Geschwindigkeit von 1240 m/sec und einer Halbwertsbreite von 260 m/sec gewonnen werden. Durch die niedrige relative Halbwertsbreite der Geschwindigkeitsverteilung und die große Absolutgeschwindigkeit läßt sich dabei die Stromdichte des Argons gegenüber der eines normal erzeugten Molekularstrahls um 1 bis 2 Größenordnungen steigern.

Vor einiger Zeit haben wir über die Erzeugung eines intensiven Wasserstoffmolekularstrahls mit einer LAVAL-Düse berichtet[1]. Für Streuversuche bei tiefen Temperaturen und für die Untersuchung eines in LAVAL-Strahlen auftretenden Entmischungseffektes[2] interessierte die genaue Form der durch die Düse verzerrten Verteilungsfunktion. Die Messung wurde nach einer Laufzeitmethode durchgeführt, die ein Oszillographenbild liefert, an dem der Einfluß der Versuchsparameter direkt beobachtet werden kann*.

* Eine Laufzeitmethode der hier beschriebenen Art wurde von I. L. KOFSKY und H. LEVINSTEIN zur Untersuchung der Geschwindigkeitsverteilungen von Metalldämpfen verwendet [Phys. Rev. **74**, 500 (1948) L.]. Die Autoren teilen in ihrer Notiz jedoch keine Einzelheiten des Verfahrens mit. Eine Laufzeitanordnung, bei der die Verteilungsfunktion eines Kaliumstrahls durch elektrische Differentiation einer Öffnungskante gewonnen wird, beschreibt F. KNAUER [Z. Physik **126**, 319 (1949)]. In beiden Untersuchungen kann der sehr empfindliche LANGMUIR-TAYLOR-Detektor verwendet werden, der für die hier interessierenden Gase nicht geeignet ist.

[1] BECKER, E. W., u. K. BIER: Z. Naturforsch. **9a**, 975 (1954).

[2] BECKER, E. W., K. BIER u. H. BURGHOFF: Z. Naturforsch. **10a**, 565 (1955).

Das Strahlerzeugungssystem

Die Düse des Strahlerzeugungssystems kann mit Kältebädern bis auf die Temperatur des flüssigen Wasserstoffs abgekühlt werden. Fig. 1 zeigt die Anordnung für den Fall, daß ein Wasserstoffmolekularstrahl bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs erzeugt werden soll:

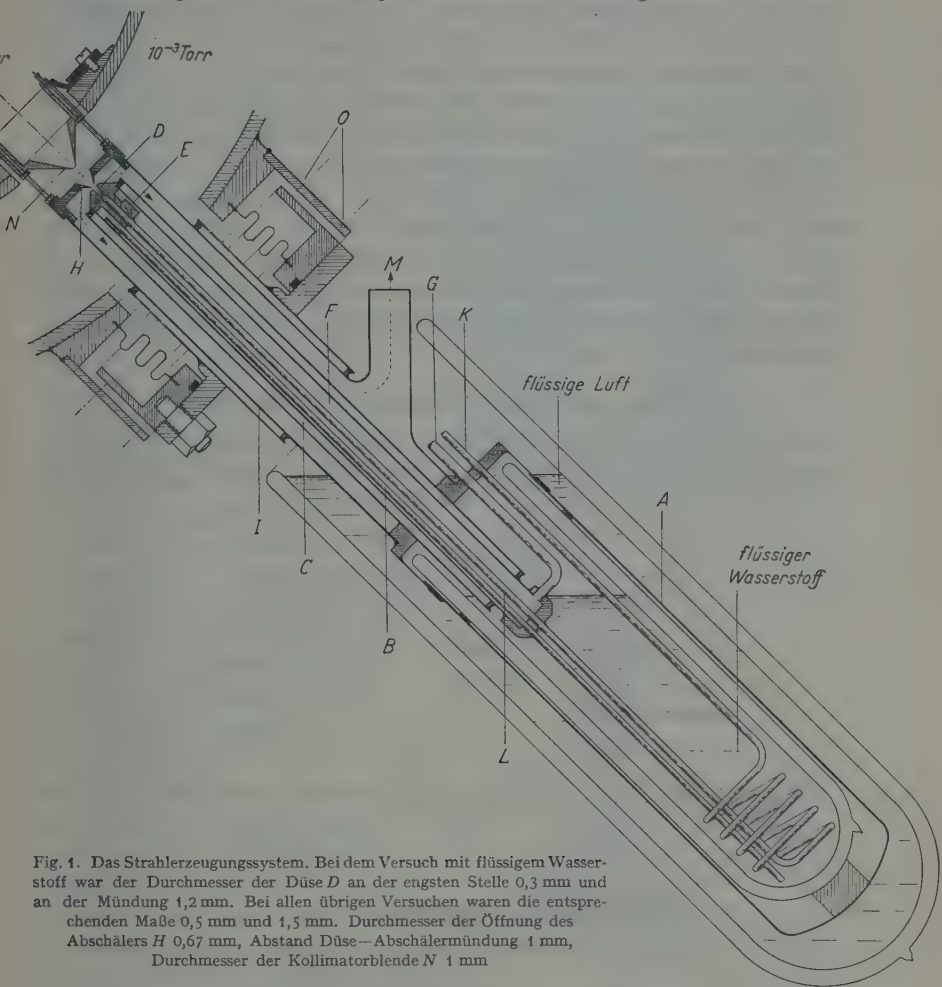


Fig. 1. Das Strahlerzeugungssystem. Bei dem Versuch mit flüssigem Wasserstoff war der Durchmesser der Düse D an der engsten Stelle 0,3 mm und an der Mündung 1,2 mm. Bei allen übrigen Versuchen waren die entsprechenden Maße 0,5 mm und 1,5 mm. Durchmesser der Öffnung des Abschälers H 0,67 mm, Abstand Düse—Abschälermündung 1 mm, Durchmesser der Kollimatorblende N 1 mm

Das DEWAR-Gefäß für den flüssigen Wasserstoff ist gasdicht in einer Messingbüchse A eingelötet, die von einem zweiten DEWAR-Gefäß mit flüssiger Luft umgeben ist. Innerhalb von A wird ein Überdruck von etwa 50 Torr aufrechterhalten, der flüssigen Wasserstoff durch ein Steigrohr B in die am vorderen Ende des Vakuummantelrohres C angebrachte

Düse D drückt. Der Wasserstoff verdampft in einem ringförmigen Kanal des Düsenkörpers und strömt durch E und F zurück. In der Abdampfleitung G liegt ein nicht eingezeichnetes Nadelventil, mit dem die Menge des im Ringkanal der Düse verdampfenden Wasserstoffs reguliert werden kann. Der Abschäler H wird durch ein dickwandiges, in flüssige Luft tauchendes Kupferrohr I auf tiefer Temperatur gehalten. Der zur Strahlerzeugung verwendete Wasserstoff tritt durch K ein, wird in der Kühlspirale vorgekühlt und über L zur Düse geleitet. Das abgeschälte „Mantelgas" kann durch das Kupferrohr I über den Anschluß M mit zwei Quecksilberdampfstrahlpumpen (je 45 Liter/sec) bei 10^{-1} Torr abgesaugt werden. Eine Kollimatorblende N begrenzt die zweite Druckstufe, die von einer Öldiffusionspumpe ($\sim$1500 Liter/sec) evakuiert wird. Von da ab läuft der Strahl in der von einer zweiten Öldiffusionspumpe ($\sim$6000 Liter/sec) auf 10^{-5} Torr gehaltenen Streukammer. Das gesamte Strahlerzeugungssystem kann mit den Stellschrauben 0 justiert werden. Für Streuversuche mit einem zweiten Molekularstrahl ist die Anordnung um 45° gegenüber der Senkrechten geneigt.

Die Apparatur zur Geschwindigkeitsanalyse

Das *Prinzip* ist in Fig. 2 dargestellt: Eine mit maximal 38000 Umdrehungen/min rotierende Leichtmetallscheibe von 20 cm ⌀, die an ihrer

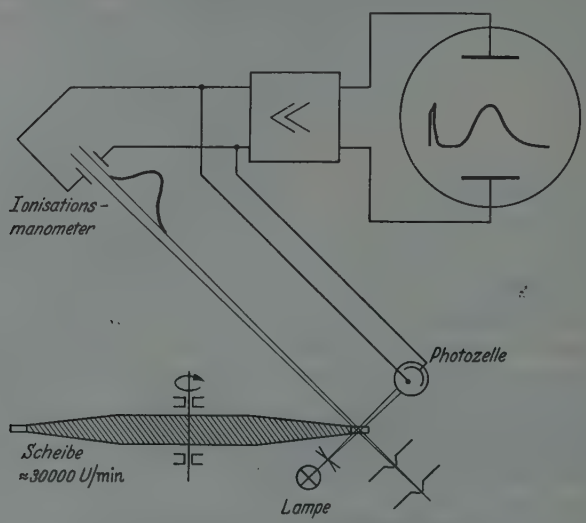


Fig. 2. Das Prinzip der Geschwindigkeitsanalyse

Peripherie vier Schlitze von 1 bzw. 2 mm Breite* und 5 mm Länge besitzt, zerlegt den Molekularstrahl in kurze Abschnitte. Die darin

* Die Scheibe mit den 2 mm breiten Schlitzen wurde nur bei den Versuchen mit flüssigem Wasserstoff verwendet.

enthaltenen Molekeln mit verschiedener Geschwindigkeit trennen sich auf einem Laufweg von 20 cm und passieren nacheinander ein Ionisationsmanometer, in dem sie einen zu ihrer räumlichen Dichte proportionalen Strom auslösen. Die am Ableitwiderstand des Manometers auftretende Spannung wird über einen Breitbandverstärker auf die Y-Platten eines Oszillographen gegeben. Eine Photozelle löst eine Ablenkung mit konstanter Geschwindigkeit in der X-Richtung aus und markiert gleichzeitig den Zeitnullpunkt. Der Oszillograph trägt so die räumliche Dichte der Molekeln mit verschiedener Geschwindigkeit gegen ihre Laufzeit, d. h. gegen den Reziprokwert ihrer Geschwindigkeit auf. Mit einem quarzstabilisierten Multivibrator können dem Kathodenstrahl Zeitmarken aufgeprägt werden, die eine quantitative Auswertung des photographierten Oszillogramms ermöglichen.

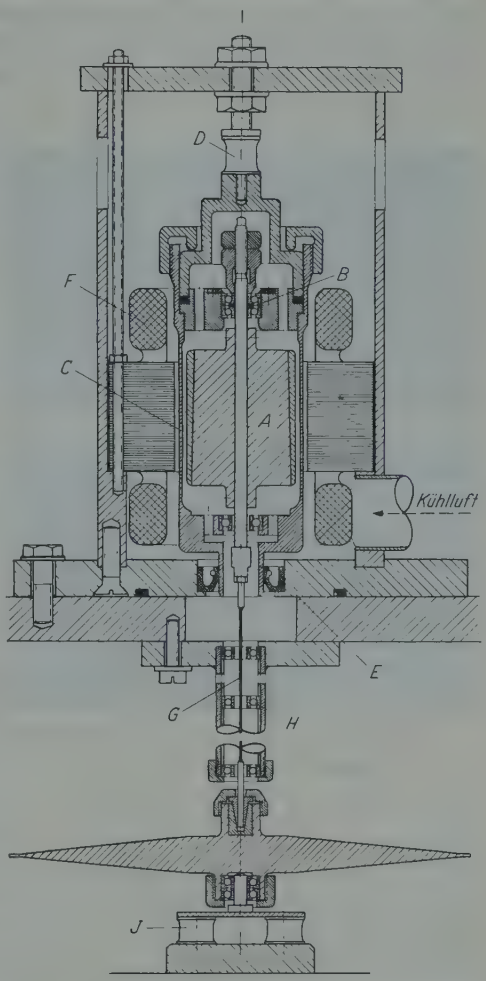


Fig. 3. Die Unterbrecherscheibe mit Antriebsmotor

Als *Antriebsaggregat* für die Unterbrecherscheibe ist am Kopf der Streukammer ein Drehfeldmotor angebracht (Fig. 3), dessen mit einem Kupfermantel versehener Weicheisenrotor A im Hochvakuum läuft. Er ist in zwei gegeneinander gesetzten Schulterkugellagern B innerhalb der Messingbüchse C aufgehängt, die an ihrer oberen Verschraubung über einen Gummipuffer D mit dem Stator in Verbindung steht. Die auf die Büchse übertragenen Vibrationen des Rotors werden von dem Gummipuffer und dem am unteren Ende angebrachten Simmerring E gedämpft. Zur Wartung der Kugellager können Büchse und Rotor, als geschlossene

Einheit, aus dem Simmerring herausgezogen werden. Die von einer regelbaren 700 Hz-Maschine gespeiste Feldwicklung F wird, zusammen mit der Messingbüchse, durch ein Gebläse gekühlt. Der Rotor steht mit der Unterbrecherscheibe über einen 48 cm langen, 1,1 mm starken Stahldraht G in Verbindung, dessen Schwingungsamplituden beim Durchfahren von Resonanzstellen von 5 mm weiten Kugellagern H begrenzt werden. Die Scheibe läuft unten in einem Dämpflager, das auf vier Gummipuffern J montiert ist. Die Tourenzahl wird durch Vergleich der Photozellenimpulsfrequenz mit einem Meßsender bestimmt. Die höchste, im Dauerbetrieb benutzte Tourenzahl betrug 38000 U/min, wobei der Motor im stationären Zustand 35 W aufnahm*.

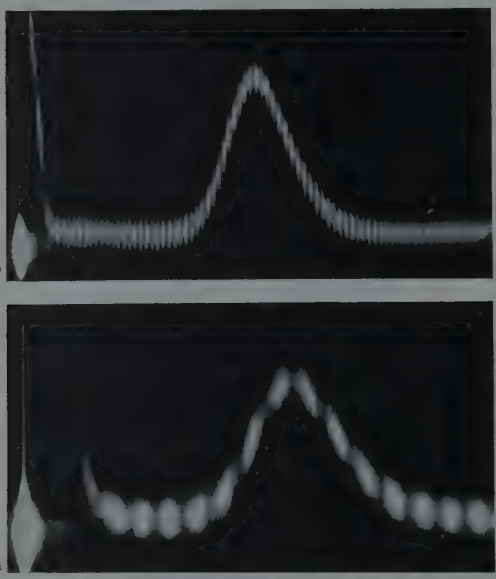


Fig. 4 a u. b. Oszillogramme mit Zeitmarkierungen (130 kHz). a Wasserstoff bei Zimmertemperatur, 21000 U/min; b Argon bei Zimmertemperatur, 6600 U/min

Das *Ionisationsmanometer* arbeitet, wie üblich, mit pendelnden Elektronen. Zur Anpassung an die Strahlgeometrie befindet sich der Auffängerdraht für die Ionen in der Achse. Er ist von einem 10 mm weiten zylindrischen Anodengitter umgeben, das von einem Reflektorzylinder mit 20 mm ⌀ umschlossen wird. Zwischen Anode und Reflektor sind zwei Glühkathoden ausgespannt. Das 8 mm lange System ist mit Abstandsstäben auf einem Rohr befestigt, in dem die erste Verstärkerstufe untergebracht ist. Zur Veränderung der Laufweglänge des Molekularstrahls kann das Rohr mit dem Manometer über eine Simmerringdichtung von außen verschoben werden. Der dreistufige Widerstandsverstärker arbeitet bei kleinem Eingangswiderstand (600 Ω) im Bereich von 0,25 bis 300 kHz praktisch linear. Die Zeitkonstante des aus Ionisationsmanometer, Photozelle und Ableitwiderstand (0,4 MΩ) bestehenden Eingangskreises beträgt $1{,}3 \cdot 10^{-6}$ sec. Die dadurch bedingte geringe zeitliche Verschiebung der Anzeige wird durch eine entsprechende Verschiebung des

* Der größte Teil der elektrischen Energie dürfte von der Messingbüchse in Wärme umgesetzt werden. Die erforderliche Leistung läßt sich durch Verwendung eines elektrisch schlechter leitenden Materials für die Büchse erheblich vermindern.

als Zeitnullpunkt dienenden Photozackens in ausreichender Näherung kompensiert.

Die *Ansprechempfindlichkeit* ist bei der verwendeten Anordnung durch das Rauschen des vom Druckuntergrund im Ionisationsmanometer erzeugten Gleichstroms begrenzt. Neben einem guten Vakuum ist eine hohe Ionisierungsausbeute des Ionisationsmanometers anzustreben, da das Rauschen nur mit der Wurzel des Ionenstroms, das Signal dagegen mit dem Strom selber wächst.

Fig. 4 zeigt zwei Oszillogramme, die mit Argon und Wasserstoff von Zimmertemperatur bei 6300 bzw. 21000 U/min aufgenommen wurden. Obwohl das Verhältnis von Tourenzahl und mittlerer Molekulargeschwindigkeit beim Argon größer als beim Wasserstoff ist, liefert Argon wegen seiner höheren Ionisierungswahrscheinlichkeit ein besseres Bild.

Eine quantitative Auswertung der Oszillogramme setzt eine genaue Markierung des Zeitnullpunktes durch das optische System voraus, die nur gewährleistet ist, wenn Molekularstrahl und Lichtstrahl exakt in einer Ebene liegen. Bei der Justierung wurde diejenige Einstellung des optischen Systems aufgesucht, bei der die aus dem Oszillogramm berechnete Geschwindigkeit im Kurvenmaximum von der Tourenzahl unabhängig war.

Ermittlung der Geschwindigkeitsverteilung

Das Oszillogramm gibt nicht unmittelbar die gegen $1/v$ aufgetragene Verteilungsfunktion der Strahlgeschwindigkeit wieder, da der Auffänger statt Teilchen gleicher Geschwindigkeit solche gleicher Laufzeit zusammenfaßt und im übrigen eine zur Geschwindigkeit umgekehrt proportionale Anzeigeempfindlichkeit besitzt.

Die auf 1 normierte Verteilungsfunktion $f(v)$ der Teilchenstromdichte ist definiert durch

$$dI(v) = I_0 f(v)\, dv. \tag{1}$$

Darin bedeutet I_0 die Teilchenstromdichte des unzerlegten Strahls. Der Verschluß möge zur Zeit $t = -\tau/2$ geöffnet und zur Zeit $+\tau/2$ geschlossen werden*. Nach einer Zeit T kommen an einem Auffänger, dessen Länge gegenüber dem Laufweg L vernachlässigt werden kann**, Teilchen an, deren Geschwindigkeiten im Bereich von $v_1 = L/(T + \tau/2)$ bis $v_2 = L/(T - \tau/2)$ liegen. Sie liefern den Teilchenstrom

$$I = I_0 \int_{v_1}^{v_2} f(v)\, dv. \tag{2}$$

* Der zeitliche Verlauf des Öffnungsvorganges wird zur Vereinfachung als rechteckig angenommen.

** Im vorliegenden Fall beträgt das Verhältnis von Laufweg und Länge der aktiven Zone des Auffängers etwa 25.

Als allgemeine Beziehung zwischen dem Teilchenstrom am Auffänger zur Zeit T und dem Wert der Verteilungsfunktion $f(v) = f(L/T)$ ergibt sich daraus im Grenzfall $\tau/T \ll 1$

$$I = I_0 f(v)\, v^2\, \tau/L. \tag{3}$$

Bei Berücksichtigung der zu $1/v$ proportionalen Anzeigeempfindlichkeit des Auffängers erhält man schließlich für den Ionenstrom

$$i \sim I_0 f(v)\; v\, \tau/L. \tag{4}$$

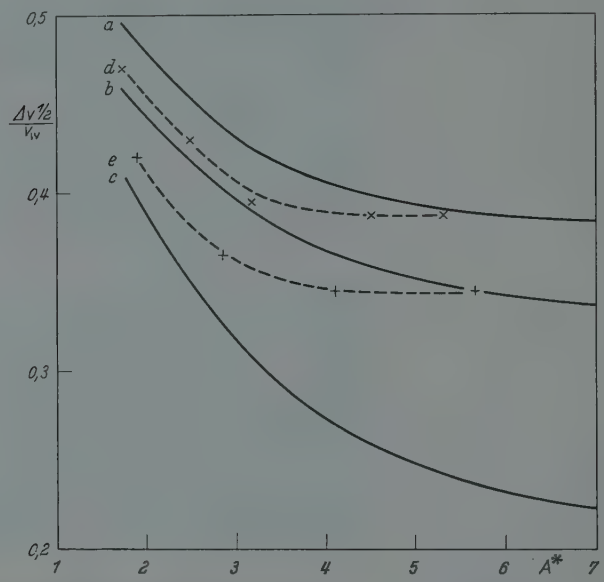


Fig. 5. Berechnete scheinbare relative Halbwertsbreite der Gauss-Verteilungen (5) in Abhängigkeit vom Auflösungsvermögen A^*. Wahrer Wert der relativen Halbwertsbreiten: *a* 0,39; *b* 0,33; *c* 0,20. Kurve *d*: Experimenteller Verlauf bei Wasserstoff mit Zimmertemperatur; *e* bei Wasserstoff mit flüssiger Luft als Düsenkühlmittel

Zur Gewinnung der Verteilungsfunktion hat man also in dem oben erwähnten Grenzfall lediglich die Ordinatenwerte des Oszillogramms mit den dazugehörigen Abszissenwerten (Laufzeiten) zu multiplizieren.

Die bei endlichen Werten von τ/T auftretende Verzerrung hängt von der Form der Verteilungsfunktion ab und läßt sich daher nicht allgemein angeben. Zur Abschätzung der möglichen Fehler wurde bei einer Gauss-Verteilung

$$f(v) = B e^{-\beta (v-V)^2}, \tag{5}$$

die einer Laval-Verteilung sicher sehr nahe kommt, die Abhängigkeit der scheinbaren relativen Halbwertsbreite $\Delta v_{1/2}/v_w$ vom „Auflösungsvermögen"

$$A^* = \frac{v}{v_2 - v_1} = \frac{T}{\tau} - \frac{\tau}{4T} \tag{6}$$

durch Ausführung des Integrals (2) rechnerisch bestimmt, wobei das Auflösungsvermögen auf die wahrscheinlichste Geschwindigkeit v_w bezogen wurde. Aus Fig. 5 entnimmt man, daß die Kurven sich um so schneller dem Grenzwert für $A^* \to \infty$ nähern, je größer die relative Halbwertsbreite ist. Die in Fig. 5 zum Vergleich eingezeichneten Meßpunkte wurden mit Wasserstoff bei Zimmertemperatur und mit flüssiger Luft als Kühlmittel unter Variation der Tourenzahl aufgenommen. Da der Öffnungsvorgang der Scheibe nicht rechteckig ist, konnte lediglich eine obere Grenze für die in das Auflösungsvermögen A^* eingehende Öffnungszeit τ aus der Fußbreite des Oszillographenbildes bei kleinen Tourenzahlen ermittelt werden. Es ist daher verständlich, daß die experimentellen Kurven der Fig. 5 sich mit steigenden A^*-Werten dem Grenzwert für unendliches Auflösungsvermögen schneller nähern als die berechneten.

Die Ergebnisse

1. Reine Gase. Fig. 6 zeigt die gegen v aufgetragenen und in ihrem Maximum auf 1 normierten Geschwindigkeitsverteilungen von Wasser-

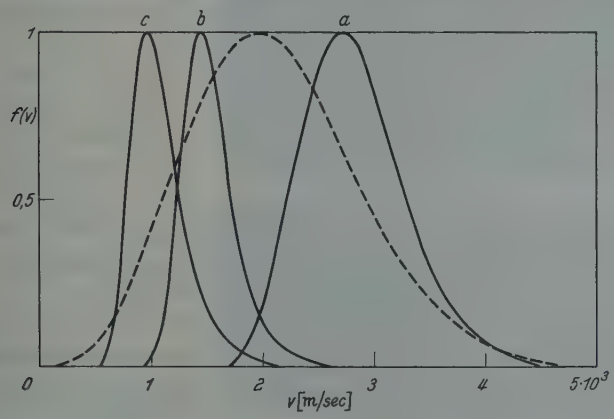


Fig. 6. Gegen die Geschwindigkeit v aufgetragene im Maximum auf 1 normierte Verteilungsfunktionen $f(v)$ von Wasserstoffstrahlen. *a* Zimmertemperatur, *b* flüssige Luft und *c* flüssiger Wasserstoff als Düsenkühlmittel. (Betriebsbedingungen vgl. Tabelle 1.) Die für eine „Ofenausströmung" bei Zimmertemperatur berechnete Verteilungsfunktion ist gestrichelt eingezeichnet

stoffstrahlen, die bei Zimmertemperatur sowie mit flüssiger Luft und flüssigem Wasserstoff als Kühlmittel aufgenommen wurden. Die wahrscheinlichsten Geschwindigkeiten betragen 2700, 1450 und 960 m/sec. In Tabelle 1 sind die Betriebsbedingungen zusammengestellt. Die angegebenen Gesamtstromdichten I_0 wurden in 72 mm Entfernung von der Kollimatorblende mit Staurohr und Mikromanometer gemessen*: Bei der Temperatur der flüssigen Luft und bei Zimmertemperatur war

* Es wurde die in Zitat 1, Fig. 9 dargestellte Anordnung benutzt.

Tabelle 1. *Betriebsbedingungen bei der Aufnahme der in Fig. 6 wiedergegebenen Geschwindigkeitsverteilungen von Wasserstoffmolekularstrahlen. Die Teilchenstromdichten I_0 wurden in 72 mm Entfernung von der Kollimatorblende gemessen*

Düsenkühlung	Tourenzahl U/min	Schlitzbreite mm	Engster Düsen-⌀ mm	Einlaßdruck Torr	I_0 10^{17} Teilchen pro sec · cm²	$\Delta v_{1/2}/v_w$	A^*
Keine	21000	1	0,5	90	2,10	0,39	4,4
Flüssige Luft .	12000	1	0,5	40	0,83	0,34	4,7
Flüssiger H_2 .	7000	2	0,3	62	0,18	0,51	3,4

der Einlaßdruck vor der Düse durch die Saugleistung der angeschlossenen Pumpen begrenzt. Mit flüssigem Wasserstoff als Kühlmittel konnten die Pumpen dagegen nicht voll ausgelastet werden, weil oberhalb von 62 Torr Kondensationsvorgänge im Strahl einsetzten, die die Verteilungs-

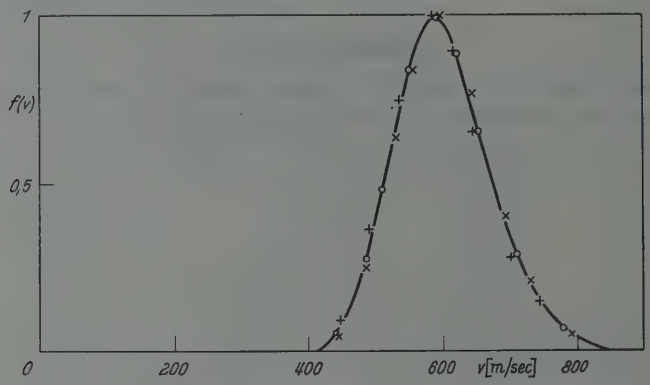


Fig. 7. Verteilungsfunktion eines bei Zimmertemperatur erzeugten Argonstrahles. $p_0 = 70$ Torr. × 16200 U/min; + 9600 U/min; ○ 6600 U/min.
A^*: 22,1 13,1 9,0

funktion völlig veränderten[3]. Um die normale Laval-Verteilung zu erhalten, mußte mit einem für die enge Düse verhältnismäßig niedrigen Druck gearbeitet werden.

In Fig. 6 ist die für eine „Ofenausströmung" ohne Düse bei Zimmertemperatur berechnete Verteilungsfunktion[1] gestrichelt eingezeichnet. Aus dem Vergleich geht hervor, daß die Düse, wie erwartet, neben einer Erhöhung der wahrscheinlichsten Geschwindigkeit eine starke Einschnürung der Verteilung bewirkt.

Fig. 7 zeigt die Verteilungsfunktion eines bei Zimmertemperatur erzeugten Argonstrahles, wobei die mit verschiedenen Tourenzahlen erhaltenen Meßpunkte einen Eindruck von der Genauigkeit der Auswertung vermitteln. Aus der Darstellung geht weiter hervor, daß bereits die niedrigste der verwendeten Tourenzahlen für eine praktisch fehlerfreie

[3] Vgl. die folgende Arbeit, Z. Physik **146**, 333 (1956)

Abbildung ausreicht. Berechnet man aus der relativen Halbwertsbreite mit der für eine gasdynamische Strömung bei adiabatischer Expansion geltenden Beziehung*

$$M = 2\frac{V}{\Delta v_{1/2}}\sqrt{\frac{2\ln 2}{\varkappa}} \tag{7}$$

die Machzahl M ($\varkappa = c_p/c_v$), wobei für V der beobachtete Wert der wahrscheinlichsten Geschwindigkeit v_w eingesetzt wird, so ergibt sich der Wert $M = 6$. Unter der bei der Ableitung der Gl. (7) benutzten Voraussetzung berechnet man umgekehrt aus der Beziehung*

$$V = M\sqrt{\frac{\varkappa k}{m}\frac{T_0}{1+\frac{M^2}{2}(\varkappa-1)}} \tag{8}$$

(T_0 = Düsentemperatur) die Strömungsgeschwindigkeit $V = 530$ m/sec. Der beobachtete Wert $v_w = 588$ m/sec liegt merklich über dem für eine gasdynamische Strömung berechneten und übertrifft sogar den für $M \to \infty$ geltenden Grenzwert $V_\infty = 552$ m/sec. Es ist anzunehmen, daß die Erhöhung der wahrscheinlichsten Geschwindigkeit hauptsächlich durch den Übergang der gasdynamischen in die molekulare Strömung verursacht wird, bei dem durch Zusammenstöße bevorzugt langsame Teilchen ausscheiden[4]. Ein Teil der Geschwindigkeitserhöhung könnte auch darauf beruhen, daß die Expansion in der relativ engen Düse nicht völlig adiabatisch verläuft.

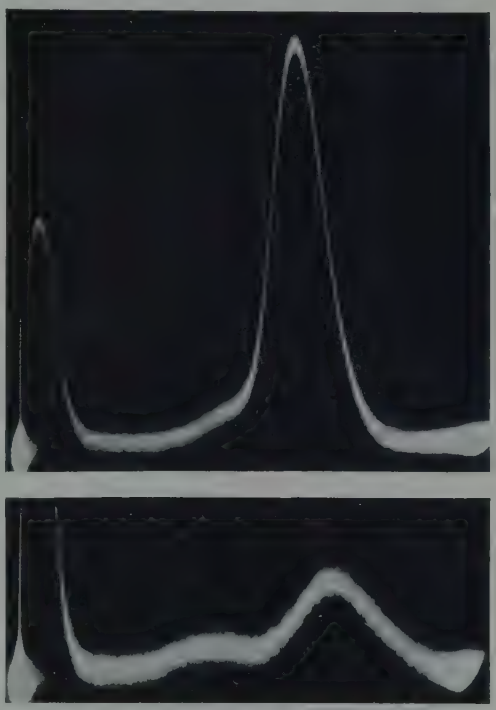


Fig. 8 a u. b. Oszillogramme von Molekularstrahlen, die aus einem Gemisch aus 98% H_2 und 2% Ar bei Zimmertemperatur erzeugt wurden. Einlaßdruck p_0: a 15 Torr, b 80 Torr. 15600 U/min

2. Gasgemische. Die Untersuchungen wurden mit Wasserstoff-Argon-Gemischen durchgeführt, bei denen die interessierenden Effekte wegen des großen Massenverhältnisses besonders klar hervortreten. Fig. 8 zeigt

* Die Ausdrücke (7) und (8) folgen aus den von A. KANTROWITZ und J. GREY, Rev. Sci. Instrum. **22**, 328 (1951) angegebenen Formeln.

[4] HIBY, J.W., u. M. PAHL: Z. Physik **129**, 517 (1951); **130**, 348 (1951).

zwei Oszillogramme, die mit 98% H_2 und 2% Ar bei Einlaßdrucken von 15 und 80 Torr aufgenommen wurden. In beiden Figuren rührt der starke Zacken auf der rechten Seite im wesentlichen vom Argon her, das durch den früher beschriebenen Trenneffekt[5] im Strahl außerordentlich angereichert wird. Bei der Aufnahme mit kleinem Druck erkennt man zwischen Argon- und Photozacken eine weitere, allerdings recht schwache Erhebung, die dem Restwasserstoff zuzuordnen ist. Eine gemeinsame Auftragung der Verteilungsfunktionen* (Fig. 9) läßt erkennen, daß die schwere Komponente mit steigendem Einlaßdruck des Gemisches immer

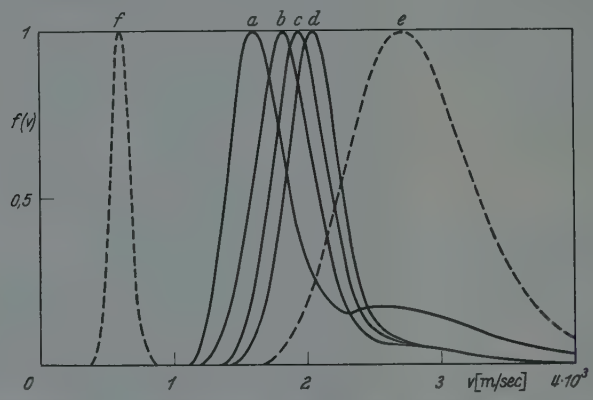


Fig. 9. Verteilungsfunktion von Molekularstrahlen, die mit einem Gemisch aus 98% H_2 und 2% Ar erzeugt wurden, in Abhängigkeit vom Einlaßdruck p_0: *a* 15 Torr, *b* 30 Torr, *c* 50 Torr, *d* 80 Torr. 15600 U/min. *e* reiner Wasserstoff, *f* reines Argon

mehr beschleunigt wird, während die schnellen Wasserstoffanteile weitgehend verschwinden. Bei dem höchsten, durch die Leistung der Pumpen begrenzten Druck von 80 Torr besitzt das Argon eine wahrscheinlichste Geschwindigkeit von 2050 m/sec, während dasselbe Gas, ohne Wasserstoffzusatz, nur auf etwa 588 m/sec gebracht werden kann. Von besonderer Bedeutung ist die Tatsache, daß die relative Halbwertsbreite des in Wasserstoff beschleunigten Argons merklich kleiner ist als die des reinen Edelgases.

Nach Fig. 10 nimmt die wahrscheinlichste Geschwindigkeit des im Wasserstoff beschleunigten Argons, wie zu erwarten, mit zunehmendem Gehalt des Gemisches an schwerer Komponente ab. Die in Tabelle 2 angegebenen relativen Halbwertsbreiten werden mit steigendem Einlaßdruck kleiner, ohne daß im zugänglichen Bereich ein Grenzwert erreicht wird. Dies dürfte hauptsächlich darauf beruhen, daß bei den relativ niedrigen Drucken die Zahl der Zusammenstöße während des

* Die Kurven wurden im Maximum auf 1 normiert. Die unterschiedliche Anregungswahrscheinlichkeit von Wasserstoff und Argon ist nicht berücksichtigt.

[5] Becker, E. W., K. Bier u. H. Burghoff: Z. Naturforsch. **10**a, 565 (1955).

Beschleunigungsvorganges nicht ausreicht, um einen vollständigen Ausgleich der Strömungsgeschwindigkeiten und der Energien der ungeordneten Bewegungen von Wasserstoff und Argon zu erzwingen.

Da bei den in Tabelle 2 wiedergegebenen Versuchen hauptsächlich der Vorlaufeffekt des Wasserstoffs studiert werden sollte (vgl. Fig. 8 und 9), mußte zur Steigerung der Ansprechempfindlichkeit teilweise mit verhältnismäßig niedrigem Auflösungsvermögen gearbeitet werden.

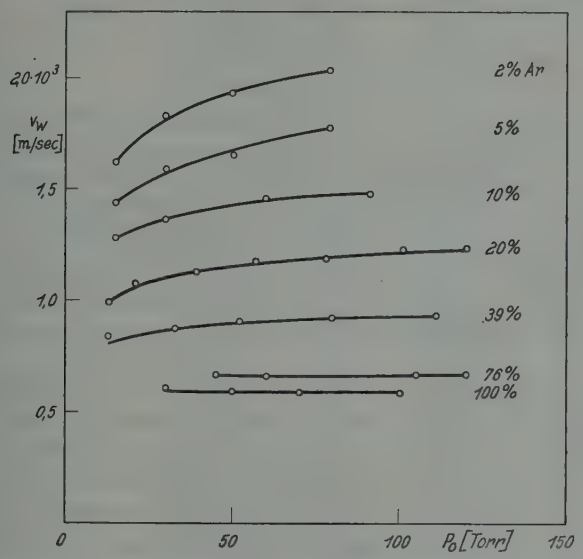


Fig. 10. Wahrscheinlichste Geschwindigkeit des Argons in Molekularstrahlen aus Argon-Wasserstoff-Gemischen mit variablem Argongehalt in Abhängigkeit vom Einlaßdruck p_0

Dabei ist allerdings zu berücksichtigen, daß das tatsächliche Auflösungsvermögen merklich größer ist, als der in Tabelle 2 angegebene untere Grenzwert (vgl. die Diskussion zu Fig. 5). Immerhin hat man damit zu rechnen, daß die absoluten und relativen Halbwertsbreiten der mit niedrigen Argonkonzentrationen aufgenommenen Verteilungen in Wirklichkeit um 5 bis 10% kleiner sind, als die in der Tabelle angegebenen Werte.

Der zur Beschleunigung benutzte Wasserstoff scheidet wegen seiner großen Quergeschwindigkeit und geringen Persistenz schnell aus dem Strahl aus. Da in dem verbleibenden, nahezu reinen Argon die Zahl der Zusammenstöße pro Laufweg mit abnehmender Halbwertsbreite und zunehmender Geschwindigkeit kleiner wird, lassen sich in dem mit Wasserstoff beschleunigten Argon nach den Oszillogrammen um 1 bis 2 Größenordnungen höhere Stromdichten aufrechterhalten als in einem normal erzeugten Molekularstrahl.

Tabelle 2. *Die wahrscheinlichsten Geschwindigkeiten, Halbwertsbreiten und relativen Halbwertsbreiten der Argonverteilungen in Molekularstrahlen aus Wasserstoff-Argon-Gemischen*

% Ar	Einlaßdruck p_0 (Torr)	Wahrscheinliche Geschwindigkeit v_w (m/sec)	Halbwertsbreite $\Delta v_{1/2}$ (m/sec)	Relative Halbwertsbreite $\Delta v_{1/2}/v_w$	Tourenzahl U/min	Auflösungsvermögen A^*
2,2	15	1620	500	0,309	15600	5,5
	30	1830	500	0,273		4,9
	50	1935	480	0,248		4,6
	79	2040	460	0,225		4,3
5,1	15	1440	450	0,312	15600	6,2
	30	1590	415	0,261		5,6
	50	1655	395	0,239		5,4
	79	1775	360	0,203		5,0
10,4	15	1280	390	0,303	15600	7,0
	30	1365	370	0,271		6,5
	60	1460	350	0,240		6,1
	91	1480	290	0,196		6,0
20,2	13	990	385	0,389	12000	7,0
	21	1075	360	0,335		6,5
	39	1125	325	0,289		6,2
	57	1175	295	0,251		5,9
	78	1190	270	0,227		5,8
	101	1230	270	0,219		5,6
	120	1240	260	0,210		5,6
38,7	13	840	332	0,253	12000	8,3
	33	873	295	0,296		8,0
	52	903	270	0,299		7,7
	80	925	245	0,265		7,5
	111	935	222	0,237		7,4
76	45	666	245	0,368	12000	10,4
	60	662	213	0,322		10,5
	105	664	180	0,276		10,5
	120	664	195	0,294		10,5
100	30	604	215	0,356	7200	8,8
	50	590	180	0,305		9,0
	70	588	165	0,281		9,0
	100	585	160	0,274		9,0

Bei den Versuchen hat uns Herr Dr. K. Bier geholfen. Herrn Professor Dr. W. Walcher danken wir für das der Arbeit entgegengebrachte Interesse. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Firma E. Leybold's Nachfolger sind wir für die Bereitstellung der Pumpen und Vakuummeßeinrichtungen zu Dank verpflichtet. Der Kryostat und das Unterbrechersystem wurden von Herrn W. Krumrey ausgeführt.

Zeitschrift für Physik, Bd. 146, S. 333—338 (1956)

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Marburg a. d. Lahn

Strahlen aus kondensierten Atomen und Molekeln im Hochvakuum

Von

E. W. Becker, K. Bier und W. Henkes

Mit 6 Figuren im Text

(Eingegangen am 25. Juni 1956)

Bei der Erzeugung von Molekularstrahlen mit einer Lavaldüse kann unter geeigneten Bedingungen eine teilweise Kondensation der Teilchen erreicht werden, die zu einer außerordentlichen Intensitätssteigerung des Strahls im Hochvakuum führt. Die nach einer Laufzeitmethode bestimmte relative Halbwertsbreite der Geschwindigkeitsverteilung eines kondensierten Argonstrahls erweist sich kleiner als 5%, wobei die obere Grenze lediglich durch das Auflösungsvermögen der Meßeinrichtung gegeben ist. Aus der Zunahme der Geschwindigkeit des kondensierten Strahls mit dem Einlaßdruck wird geschlossen, daß in der Düse zumindest ein Teil der Kondensationswärme in geordnete mechanische Energie umgesetzt wird.

In der voranstehenden Arbeit[1] wurde eine Laufzeitmethode beschrieben, mit der die Geschwindigkeitsverteilungen von Lavalstrahlen als stehendes Bild auf einem Oszillographenschirm beobachtet werden konnten. Mit Wasserstoff als Strahlgas zeigte sich bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs eine Aufspaltung der Geschwindigkeitsverteilung, die mit einer außerordentlichen Zunahme der Strahlintensität verbunden war. Die Druck- und Temperaturabhängigkeit des Effektes ließ auf eine teilweise Zusammenlagerung der Strahlmolekeln schließen, die zu einer Einengung der Geschwindigkeitsverteilung und damit zu einer Einschränkung der Zusammenstöße im Hochvakuum führt.

Kondensationsvorgänge in Lavaldüsen sind seit längerer Zeit bekannt[2]. Die Möglichkeit zur Überführung der kondensierten Bereiche ins Hochvakuum und zur unmittelbaren Messung ihrer Geschwindigkeitsverteilung ließ jedoch eine genauere Untersuchung des Effektes lohnend erscheinen.

Die Teilchenstromdichte der kondensierten Strahlen

Die Teilchenstromdichte wurde in 72 mm Entfernung von der Kollimatorblende des Strahlerzeugungssystems* mit Staurohr und Mikro-

* I, Fig. 1. Es wurde die *engere* Lavaldüse benutzt.

[1] Becker, E. W., u. W. Henkes: Z. Physik **146**, 320 (1956). Im folgenden mit I bezeichnet.

[2] Oswatitsch, Kl.: Z. angew. Math. Mech. **22**, 1 (1942). Dort auch weitere Literatur.

manometer gemessen[3]. Bei der Auswertung konnte als sicher angenommen werden, daß die kondensierten Bereiche im Raum hinter dem Auffängerkanal verdampfen und den Kanal als Einzelteilchen bei Zimmertemperatur verlassen. Die im folgenden angegebenen Stromdichten gelten daher für Einzelteilchen.

Fig. 1 zeigt die Teilchenstromdichte eines mit flüssigem Wasserstoff als Düsenkühlmittel erzeugten Wasserstoffstrahls in Abhängigkeit vom Einlaßdruck p_0 vor der Düse. Die Teilchenstromdichte nimmt im Bereich von 20 bis 62 Torr mit steigendem Einlaßdruck um weniger als 50% zu, während eine Erhöhung von 62 auf 97 Torr einen Intensitätsgewinn um den Faktor 33 bringt. Eine weitere Steigerung des Einlaßdruckes war wegen der beschränkten Pumpleistung in den Vorstufen des Strahlerzeugungssystems (Leybold HG 45 und OT 1500) und wegen der mit steigendem Druck immer stärker werdenden Intensitätsschwankungen nicht möglich*. Die Schwankungen zeigten eine Parallele zu den Verdampfungsstößen des flüssigen Wasserstoffs, die bei der kleinen Wärmekapazität der Kupferdüse offenbar merkliche Temperaturänderungen zur Folge hatten. Durch willkürliche Veränderung der Düsenkühlung konnte nachgewiesen werden, daß die Strahlintensität im stark druckabhängigen Bereich eine erhebliche negative Temperaturabhängigkeit besitzt. Für eine genauere Untersuchung waren die Verhältnisse bei der tiefen Temperatur jedoch zu inkonstant. Da sich mit Helium als Strahlgas und flüssigem Wasserstoff als Düsenkühlmittel nur die übliche, von den Versuchen bei höherer Temperatur bekannte schwache positive Druckabhängigkeit ergab, konnte angenommen werden, daß der starke Anstieg der Strahlintensität beim Wasserstoff auf einer teilweisen Kondensation beruht.

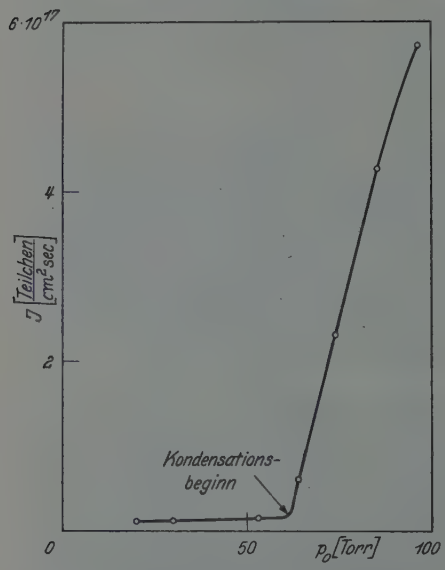


Fig. 1. Die Teilchenstromdichte von Wasserstoffstrahlen in Abhängigkeit vom Einlaßdruck bei der Verwendung von flüssigem Wasserstoff als Düsenkühlmittel

Diese Vermutung wurde durch Untersuchungen mit Stickstoff und Argon bestätigt, bei denen die starke Zunahme der Strahlintensität mit

* Die in Fig. 1 wiedergegebenen Meßpunkte entsprechen den *Maximal*ausschlägen des Mikromanometers.

[3] Becker, E. W., u. K. Bier: Z. Naturforsch. **9a**, 975 (1954), Abb. 9.

dem Einlaßdruck, wegen der größeren Realität dieser Gase, schon mit flüssiger Luft als Düsenkühlmittel zu beobachten war (Fig. 2). Bei Argon, das eine wesentlich stärkere Druckabhängigkeit der Teilchen-

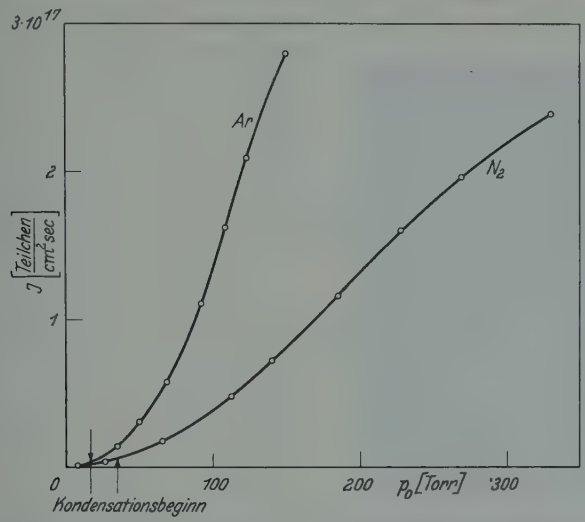


Fig. 2. Die Teilchenstromdichte von Argon- und Stickstoffstrahlen in Abhängigkeit vom Einlaßdruck bei der Verwendung von flüssiger Luft als Düsenkühlmittel

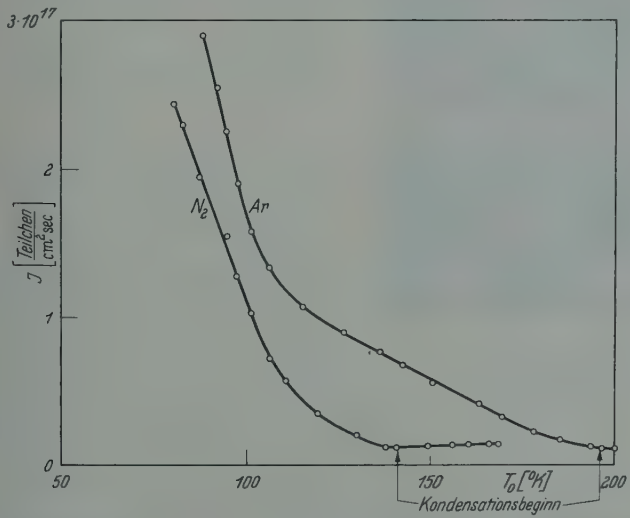


Fig. 3. Die Teilchenstromdichte von Argon und Stickstoffstrahlen in Abhängigkeit von der Düsentemperatur T_0. Einlaßdruck p_0: Ar 203 Torr, N_2 330 Torr

stromdichte zeigt als Stickstoff, wurde der Einlaßdruck durch den Meßbereich des Mikromanometers beschränkt. Beim Stickstoff war die Grenze durch die Sauggeschwindigkeit der Pumpen gegeben.

Beim Stickstoff und Argon zeigten die Teilchenstromdichten auch im stark druckabhängigen Bereich keine Schwankungen, was offenbar auf der bei höherer Temperatur erheblich größeren Wärmekapazität der Düse beruht. Bei diesen Gasen konnte daher auch die Temperaturabhängigkeit der Kondensationserscheinungen untersucht werden. Zur Vereinfachung der Versuchstechnik wurde mit gleitender Temperatur gearbeitet, indem das mit flüssiger Luft abgekühlte Strahlerzeugungssystem durch einen Stickstoffstrom allmählich erwärmt wurde. Ein Thermoelement zeigte die ungefähre Düsentemperatur an. Aus Fig. 3 geht hervor, daß die Teilchenstromdichten bei den hohen Einlaßdrucken stark mit steigender Temperatur abnehmen. Die negative Temperaturabhängigkeit, die sich für die kondensierten Strahlen als typisch erweist, verschwindet mit steigender Temperatur und geht für Stickstoff bei etwa 140° K und für Ar bei etwa 200° K in die schwach positive Temperaturabhängigkeit der nicht kondensierten Strahlen über.

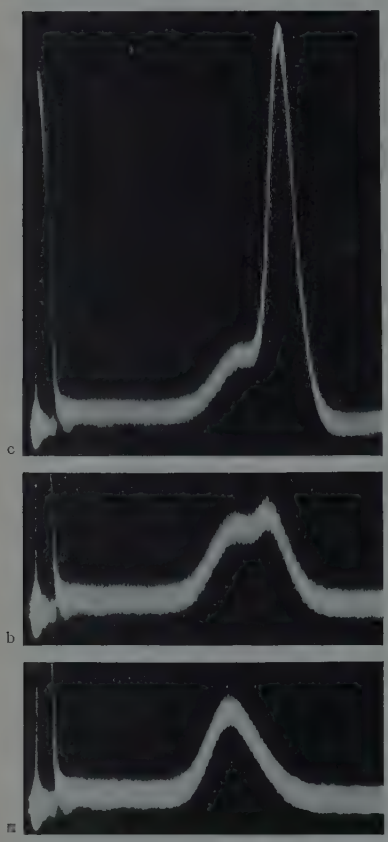


Fig. 4 a—c. Oszillogramme von Argonstrahlen bei verschiedenen Düsentemperaturen. a 202° K, b 187° K, c 169° K. Einlaßdruck $p_0 = 203$ Torr. 7300 U/min

Die Geschwindigkeitsverteilungen der kondensierten Strahlen

Der Kondensationsbeginn ließ sich eindeutig aus den mit der Laufzeitanordnung* erhaltenen Oszillogrammen entnehmen. Fig. 4 zeigt drei Bildausschnitte, die mit Argon bei einem Einlaßdruck von 203 Torr und Düsentemperaturen von 202, 187 und 169° K gewonnen werden konnten. Man bemerkt, daß aus der ursprünglichen Lavalverteilung mit fallender Temperatur eine zweite Erhebung herauswächst. Die Temperatur- und Druckabhängigkeit dieser Erscheinung beweist, daß sie durch die kondensierten Teilchen verursacht wird.

Der auf dem Oszillogramm beobachtete Einsatz der Kondensation ist in den Fig. 1—3 durch Pfeile markiert. Nach Fig. 2 stehen die zum

* I, Fig. 2 und 3. Es wurde die Scheibe mit den 2 mm breiten Schlitzen verwendet.

Kondensationsbeginn gehörenden Drucke beim Ar und N_2 annähernd im umgekehrten Verhältnis wie die Steigungen der Kurven. Die Druckabhängigkeiten lassen sich daher durch Reduktion des Abszissenmaßstabes praktisch zur Deckung bringen. Nach Fig. 4 und Tabelle 1 ist die wahrscheinlichste Geschwindigkeit der kondensierten Strahlanteile merklich kleiner als die der freien Teilchen. Sie entspricht beim Kondensationsbeginn annähernd der für eine Machzahl 6 und die Temperatur des Düsenkühlmittels berechneten Geschwindigkeit V einer gasdynamischen Strömung (Tabelle 1)*.

Tabelle 1

Gas	Düsenkühlung	v_w (m/sec) freie Teilchen	v_w (m/sec) kondensierte Teilchen	V (m/sec) berechnet mit $M=6$
H_2	flüssiger H_2	963	630	630
N_2	flüssige Luft	435	370	382
Ar	flüssige Luft	330	275	277

Bei Steigerung des Einlaßdruckes beobachtet man neben der starken Intensitätszunahme der kondensierten Strahlen eine merkliche Erhöhung

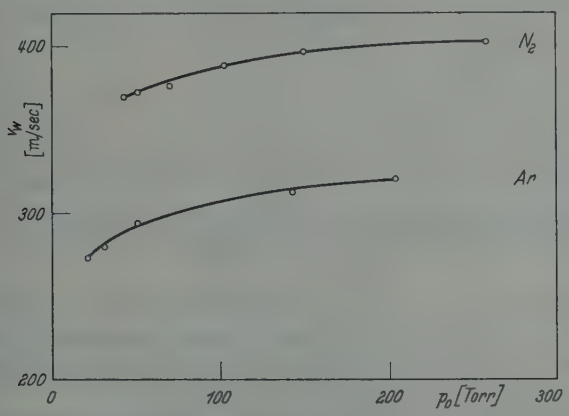


Fig. 5. Wahrscheinlichste Geschwindigkeit der kondensierten Anteile von Argon- und Stickstoffstrahlen in Abhängigkeit vom Einlaßdruck p_0. Flüssige Luft als Düsenkühlmittel

ihrer wahrscheinlichsten Geschwindigkeit (Fig. 5), während diese Größe bei den nicht kondensierten Strahlen weitgehend druckunabhängig gefunden wird**. Dieser Effekt dürfte auf der freiwerdenden Kondensationswärme beruhen, die bei der Expansion teilweise in geordnete Translationsenergie umgesetzt wird***.

* Vgl. I, Gl. (8). Bei der Berechnung wurde für H_2 und Ar $\varkappa = 1{,}67$, für N_2 $\varkappa = 1{,}40$ eingesetzt.

** Vgl. I, Fig. 10, Kurve für 100% Ar.

*** Diese Erklärung entspricht der in der Raketentechnik üblichen Annahme, daß der spezifische Schub eines Treibmittels ansteigt, wenn die Reaktionsprodukte noch in der Düse kondensieren (vgl. E. Schmidt, Einführung in die technische Thermodynamik, 5. Aufl. S. 314. Heidelberg: Springer 1953).

In Fig. 6 ist die scheinbare relative Halbwertsbreite der Geschwindigkeitsverteilungen der kondensierten Strahlanteile gegen die reziproke Tourenzahl der Unterbrecherscheibe aufgetragen. Aus der Neigung der die Meßpunkte verbindenden Geraden geht hervor, daß auch die höchste der verwendeten Tourenzahlen für eine fehlerfreie Abbildung noch nicht ausreicht. Eine weitere Steigerung der Tourenzahlen war bei der mit vier Schlitzen versehenen Scheibe wegen der zu großen Laufzeit der Strahlen nicht möglich. Es kann daher lediglich festgestellt werden, daß die

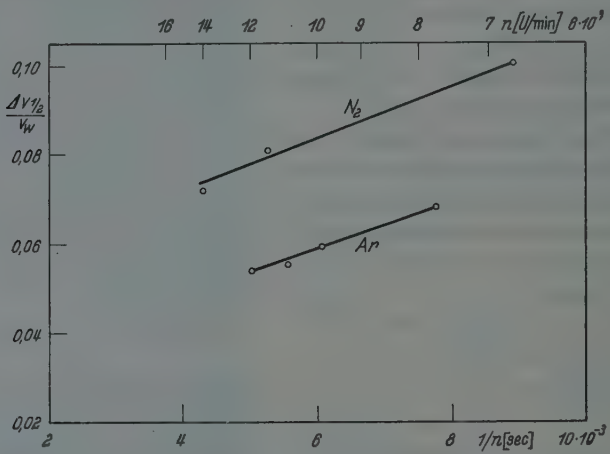


Fig. 6. Die scheinbare relative Halbwertsbreite der Geschwindigkeitsverteilungen von kondensierten Argon- und Stickstoffstrahlen in Abhängigkeit von der reziproken Tourenzahl. Ar: $p_0 = 203$ Torr, N_2: $p_0 = 305$ Torr. Flüssige Luft als Düsenkühlmittel

relative Halbwertsbreite beim Stickstoff kleiner als 0,07 und beim Argon kleiner als 0,05 ist. Eine genauere Bestimmung wäre erstrebenswert, da aus der relativen Halbwertsbreite eine Aussage über die mittlere Größe der kondensierten Bereiche gewonnen werden kann.

Bei einem Gemisch aus 80% H_2 und 20% Ar mit flüssiger Luft als Düsenkühlmittel setzt die Kondensation des Argonanteils bei einem Einlaßdruck von 55 Torr ein. Durch die Beschleunigung im Wasserstoff* ist die wahrscheinlichste Geschwindigkeit der kondensierten Bereiche doppelt so groß (550 m/sec) wie beim reinen Argon (275 m/sec, vgl. Tabelle 1). Die Entmischung der Komponenten auf Grund des Trenndüseneffektes[4] dürfte durch die Kondensation des Argons wesentlich verstärkt werden.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für eine Sachbeihilfe.

* Vgl. I, Fig. 10.

[4] Becker, E. W., K. Bier u. H. Burghoff: Z. Naturforsch. **10a**, 565 (1955).

Zeitschrift für Physik, Bd. 146, S. 339—349 (1956)

Osram-Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung, Augsburg
Lichttechnisches Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe

Untersuchungen an magnetfeldstabilisierten langen Xenon-Hochdruckbögen niederer Belastung

Von
A. Bauer und P. Schulz

Mit 8 Figuren im Text

(Eingegangen am 2. Juli 1956)

An langen durch ein Magnetfeld stabilisierten Xenonbögen wurde die Lichtstärke in Abhängigkeit von der Stromstärke im Bereich von 1 bis 6 Amp bei Drucken von 25 bis 50 Atm gemessen. Die Ergebnisse lassen sich unabhängig vom Druck durch $J \sim L^m$ (J Lichtstärke je cm Säulenlänge in cd/cm; L Leistung je cm Säulenlänge in W/cm; $m = 1{,}63$) wiedergeben. Eine Darstellung als Funktion der Stromstärke $J \sim i^n$ ergibt dagegen eine Abhängigkeit des Exponenten vom Druck. Für einen weiten Stromstärke- und Druckbereich gilt: $n = 1{,}82 - 0{,}1\,p$ (p Druck in Atm). Der Querschnitt des Entladungsbogens weicht leicht von der Rotationssymmetrie ab und hat die Gestalt einer waagerecht liegenden Konvexlinse. In einiger Näherung läßt sich die Strahldichteverteilung bei horizontaler Beobachtung durch $S(x) \sim \exp(-\alpha^2 x^2)$ wiedergeben. Die Stromdichten der Entladung liegen bei 50 bis 90 Amp/cm². Durch Zusatz von Helium und Wasserstoff können die Säulengradienten bei praktisch unveränderter Lichtausbeute erhöht werden.

Xenon-Hochdruckbögen sind bis jetzt als wandstabilisierte bzw. elektrodenstabilisierte Entladungen untersucht worden[1-22]. Die elektroden-

[1] Schulz, P.: Reichsber. Physik **1**, 147 (1944).
[2] Schulz, P.: Ann. Phys. **1**, 95 (1947).
[3] Schulz, P.: Ann. Phys. **1**, 107 (1947).
[4] Schulz, P.: Z. Naturforsch. **2a**, 583 (1947).
[5] Busz, G., u. P. Schulz: Ann. Phys. **1**, 347 (1947).
[6] Aldington, J.N.: Trans. Illum. Engng. Soc. Lond. **14**, 19 (1949).
[7] Elenbaas, W.: Philips Res. Rep. **4**, 221 (1949).
[8] Cumming, H.W.: Light a. Lighting **43**, 99 (1950).
[9] Edwards, E.F.: Electrical Rev. **1950**, 387.
[10] Larché, K.: Lichttechn. **2**, 41 (1950).
[11] Anderson jr., W.T.: J. Opt. Soc. Amer. **41**, 6 (1951).
[12] Cumming, H.W.: Trans. Illum. Engng. Soc., Lond. **16**, 129 (1951).
[13] Larché, K.: ETZ **72**, 427 (1951).
[14] Larché, K.: Z. Physik **132**, 544 (1952).
[15] Larché, K.: ETZ **74**, 346 (1953).
[16] Larché, K.: Z. Physik **136**, 74 (1953).
[17] Anderson, W.T.: J. Soc. Motion Picture Television Eng. **63**, 96 (1954).
[18] Thouret, W.E., u. G.W. Gerung: Illum. Engn. **49**, 520 (1954).
[19] Cumming, H.W.: Light a. Lighting **48**, 158 (1955).
[20] Larché, K.: Lichttechn. **7**, 221 (1955).
[21] Schirmer, H.: Z. Physik **136**, 87 (1953).
[22] Schirmer, H.: Z. angew. Phys. **6**, 3 (1954).

STERLING
CHEMISTRY
LIBRARY

stabilisierte Entladungsform kann in Xenon nur bei kleinen Elektrodenabständen realisiert werden, wobei mit zunehmender Belastung die Bogenlänge etwas vergrößert werden kann. Die maximale Bogenlänge, bis zu der eine einwandfreie Stabilisierung durch die Elektroden erzielt wird, liegt bei rund 5 mm. Längere ruhig brennende Bögen sind durch Wandstabilisierung zu erhalten. Doch darf dann, da der Bogen in einem relativ engen Rohr betrieben werden muß, die spezifische Belastung nicht sehr hoch sein, wenn nicht zusätzliche Kühlung der Gefäßwand durch Wasserumlauf in Kauf genommen werden soll. Andererseits nimmt die Lichtausbeute von Xenon-Hochdruckbögen rasch mit fallendem Leistungsumsatz pro cm Bogenlänge ab. Bei Vergrößerung des Röhrendurchmessers wird bei waagerechter Brennlage der Bogen durch die Konvektion der heißen Gase nach oben durchgebogen und liegt an der oberen Kolbenwand an, wodurch an dieser Stelle eine örtliche thermische Überlastung eintritt. Bei senkrechter Brennlage erhält man einen schlängelnden unruhig brennenden Bogen.

Man kann nun eine Erhöhung der zulässigen spezifischen Bogenbelastung erzielen, wenn in einem Rohr mit größerem Durchmesser der Bogen von der oberen Wandung mittels eines transversalen Magnetfeldes zur Kolbenmitte gedrängt wird. Auf diese Weise gelingt es einen beliebig langen waagerecht brennenden Bogen in der Kolbenmitte oder unter Umständen etwas unterhalb der Röhrenachse zu fixieren, auch dann, wenn der Rohrdurchmesser wesentlich größer als der Bogendurchmesser ist.

Im folgenden wollen wir uns mit solchen durch ein Magnetfeld stabilisierten Bögen befassen. Dabei ist es im Prinzip gleichgültig, wie das Magnetfeld erzeugt wird. Die magnetischen Kraftlinien müssen nur quer zur Bogenachse und in richtigem Richtungssinn horizontal verlaufen. Bei Betrieb der Röhre mit Wechselstrom ist zweckmäßigerweise ein mit dem Bogenstrom gespeister Elektromagnet zu verwenden, damit in jeder Phase der Richtungssinn des Magnetfeldes derart sein kann, daß der Bogen stets entgegen der Konvektion nach unten gedrängt wird. Die magnetische Feldstärke braucht nur wenige Gauß zu betragen. Bei unseren Versuchen wurden verschiedene Möglichkeiten ausprobiert. Als sehr bequem hat sich die Verwendung einer Magnetspule mit einigen hundert Windungen und breiten Polschuhen entsprechend der Bogenlänge erwiesen, die zur Vermeidung von Lichtabsorption in größerem Abstand über oder unter die Röhre gesetzt wurde. Es ließ sich aber auch das Magnetfeld von Leitern ausnutzen, die parallel zur Bogenachse über oder unter dem Bogen angebracht und vom Bogenstrom durchflossen werden. Eine besonders handliche Anordnung zur Erzeugung des Magnetfeldes ist in Fig. 1 in Aufsicht schematisch wiedergegeben. Zwei lange schmale Magnetschenkel sind beiderseits der Röhre angebracht

und an ihren Enden mit Querstegen verbunden, die beide je eine Spule mit einigen Windungen tragen. Die magnetische Spannung dieser stromdurchflossenen Spulen muß, um das benötigte Magnetfeld zwischen den langen Schenkeln zu erzeugen, den in Fig. 1 angedeuteten Richtungssinn haben.

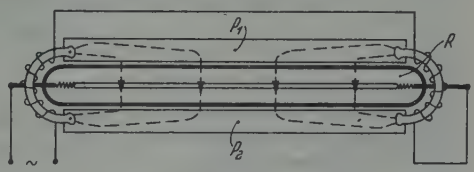


Fig. 1. Anordnung zur Erzeugung eines stabilisierenden Magnetfeldes in Aufsicht. (P_1 P_2 Pole des Elektromagneten; R Entladungsrohr; —→— Richtung des Magnetfeldes)

Die Versuche wurden an Quarzröhren von 8 mm Innendurchmesser durchgeführt. Als günstigste Bogenlänge erwies sich bei Betrieb an 220 V Netzspannung 6,5 cm. Die Entladung wurde mit Wechselstrom bei Stromstärken von 1 bis 6 Amp betrieben. Der Betriebsdruck wurde zwischen 25 und 50 Atm variiert. Da eine Röhre mit diesen Betriebsdrucken bereits im kalten Zustand Drucke von mehreren Atmosphären erfordert, wird zur unmittelbaren Zündung der Entladung zwischen den

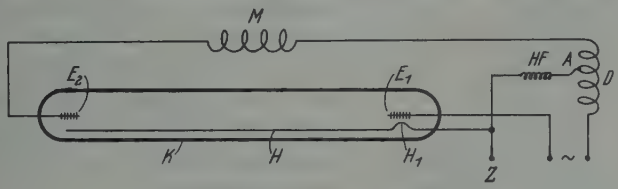


Fig. 2. Entladungsrohr (schematisch) und Schaltskizze

beiden Hauptelektroden ein unverhältnismäßig großer technischer Aufwand benötigt. Es wurde deshalb eine Anordnung nach Fig. 2 entwickelt, die eine Zündung mit einfachen Hilfsmitteln gestattet. Außer den beiden Hauptelektroden E_1 und E_2 ist eine lange Hilfselektrode H in den Kolben eingeschmolzen, die über eine Hochfrequenzdrossel HF an einer Anzapfung der Vorschaltdrossel D der Röhre liegt. Mit Hilfe eines normalen Funkeninduktors Z, wie er allgemein zur Zündung von Gasentladungsröhren verwandt wird, wird eine Entladung zwischen der Hauptelektrode E_1 und der benachbarten Stelle H_1 der Hilfselektrode H eingeleitet, deren Stromstärke begrenzt wird durch die Vorschaltdrossel D bis zur Anzapfung A. Der Zündstoß des Induktors wird durch die Hochfrequenzdrossel HF gegenüber D abgeschirmt. Die Hilfsentladung zwischen E_1 und H_1 wird bei genügend hohen Stromstärken durch das Eigenmagnetfeld der Stromzuführungen längs der Hilfselektrode H zur Elektrode E_2 getrieben. E_2 besitzt bei passend gewählter Anzapfung A der Drossel ein ausreichendes Potential gegenüber der Hilfselektrode, so daß der Bogenansatz, sobald das Bogenende in die Nähe von E_2 kommt, auf diese Elektrode überspringt. Damit liegt der

Bogen an den beiden Hauptelektroden E_1 und E_2. Die Stromstärke, nunmehr begrenzt durch die gesamte Vorschaltdrossel D, stellt sich auf den Betriebswert ein. Gleichzeitig fließt der Strom durch die Spule M, die das stabilisierende Magnetfeld erzeugt. Da dieses Magnetfeld dem beim Zündvorgang wirkenden Eigenmagnetfeld der Zuleitungen entgegenarbeitet, darf es erst eingeschaltet werden, wenn der Bogen seine Betriebslage erreicht hat. In der Anordnung nach Fig. 2 läuft dieser Schaltvorgang automatisch ab.

Tabelle 1. *Lichtstärke je cm Säulenlänge in Abhängigkeit von der Stromstärke bzw. von der Leistung je cm Säulenlänge für verschiedene Xenon-Betriebsdrucke*

p Atm	i Amp	L W/cm	J cd/cm
25	1	14,6	5,2
	1,5	17,42	10,4
	2	21,16	17,5
	3	29,66	34,2
	4	38,29	53,0
	5	48,02	75,9
	6	56,9	98,5
35	1,5	21,61	16,5
	2	26,15	25,6
	3	37,35	50,0
	4	47,0	74,0
	5	57,66	101,5
	6	69,03	132,0
45	1,5	25,22	22,1
	2	30,83	33,2
	3	43,05	61,2
	4	54,61	92,6
	5	65,23	124,2
	6	77,37	157,5
50	1,5	27,51	26,2
	2	33,9	40,2
	3	46,88	69,9
	4	59,2	104,0
	5	71,63	140,7
	6	86,5	180,4

Die Einstellung des Xenon-Druckes während der Versuche geschah mit Hilfe eines Ausfrierstutzens, der der Röhre angeschlossen war und in dem mittels flüssiger Luft ein Teil der Xenon-Füllung eingefroren werden konnte. Zur Druckmessung diente ein Kompressionsmanometer mit Quecksilber als Absperrflüssigkeit. Die Quecksilberoberfläche war durch eine dünne Schicht von Apiezonöl gegen das Entladungsgefäß abgeschirmt, um ein Eindringen von Quecksilberdämpfen in die Röhre zu verhindern.

Über Elektrodenverluste und Gradienten in der Säule von Entladungsröhren dieses Typs wurde bereits in einer vorhergehenden Arbeit[23] berichtet. Es soll an dieser Stelle nun zunächst über Messungen der Lichtstärke in Abhängigkeit von der Stromstärke bzw. Leistung und dem Druck berichtet werden. Die Ergebnisse, bezogen auf 1 cm Länge der Bogensäule, sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. In Fig. 3 sind die gemessenen Werte der Lichtstärke bezogen auf 1 cm Bogenlänge in cd/cm in Abhängigkeit von der spezifischen Bogenleistung in W/cm für alle untersuchten Drucke eingetragen. Unabhängig vom Druck lassen sich bei dieser Darstellung alle Meßpunkte durch eine einzige Kurve gut wiedergeben. Ein ähnliches Ergebnis hat schon Elenbaas[24] für den Lichtstrom bei wandstabilisierten Edelgasentladungen erhalten. Er konnte seine Meßwerte durch eine

[23] Bauer, A., u. P. Schulz: Z. Physik **139**, 197 (1954).

[24] Elenbaas, W.: Siehe Fußnote 7 auf S. 339.

Gerade approximieren. In Fig. 3 haben wir versucht, die Meßwerte durch die Gerade:

$$J = C(L - A) \tag{1}$$

(J Lichtstärke in cd/cm; L Leistung je cm Säulenlänge in W/cm; $C = 2{,}55$; $A = 19$) darzustellen. Es treten jedoch deutliche Abweichungen vom linearen Verlauf auf. Eine bessere Annäherung erhalten wir durch:

$$J = C_1 L^m \tag{2}$$

mit $C_1 = 0{,}13$ und $m = 1{,}63$. Diese Kurve ist gleichfalls in Fig. 3 eingezeichnet.

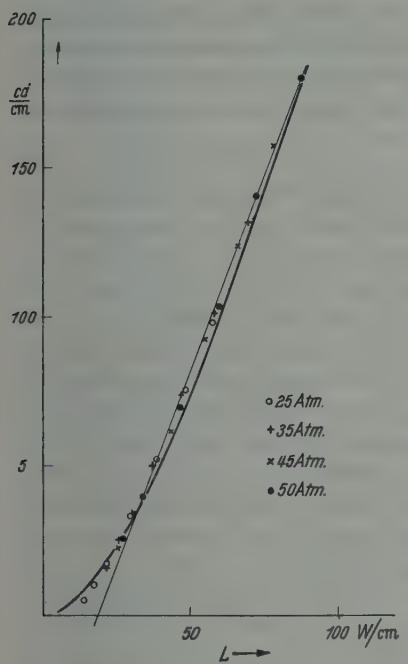


Fig. 3. Lichtstärke pro cm Säulenlänge in Abhängigkeit von der spezifischen Bogenleistung

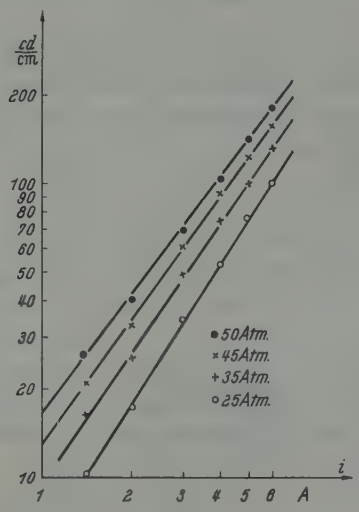


Fig. 4. Lichtstärke pro cm Bogenlänge in Abhängigkeit von der Stromstärke für verschiedene Drucke

Eine in einem weiten Meßbereich gültige Darstellung der Ergebnisse erhält man, wenn wie schon früher[25, 26, 27] die Lichtstärke in Abhängigkeit von der Stromstärke durch eine Beziehung:

$$J = C_2 i^n \tag{3}$$

(i Stromstärke in Amp) wiedergegeben wird. Der Exponent ergibt sich hierbei als schwach druckabhängig. Er nimmt mit wachsendem Druck ab. In Fig. 4 haben wir in logarithmischem Maßstab die Lichtstärke je cm Bogenlänge in Abhängigkeit von der Stromstärke eingezeichnet.

[25] Schulz, P.: Siehe Fußnote 1 auf S. 339.
[26] Schulz, P.: Siehe Fußnote 3 auf S. 339.
[27] Larché, K.: Siehe Fußnote 16 auf S. 339.

Die Meßwerte lassen sich in diesem Maßstab für jeden Druck durch eine Gerade wiedergeben. Das Steigungsmaß gibt unmittelbar die Exponenten n. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Diese Werte stimmen im Rahmen der Meßgenauigkeit mit den Exponenten überein, die früher von Larché[27] und Schulz[26] an Kurzbogenlampen, also an ganz anderen Entladungstypen, gemessen wurden. Larché hat für die Druckabhängigkeit des Exponenten $n = 2 - 0{,}016\,p$ (p in Atm) angegeben. Unsere Ergebnisse lassen sich wiedergeben durch:

Tabelle 2. *Exponenten n in der Beziehung $J = C_2\, i^n$ für verschiedene Drucke p*

p Atm	25	35	45	50
n	1,57	1,46	1,37	1,32

$$n = 1{,}82 - 0{,}01\,p\,, \qquad (4)$$

wie aus Fig. 5 hervorgeht, in der die Exponenten in Abhängigkeit vom Druck eingezeichnet sind. Neuere Messungen[28] in Kurzbogenentladungen bei Stromstärken von 8 bis 35 Amp fügen sich recht gut in den Verlauf dieser Geraden ein, wenn es auch den Anschein hat, als ob bei kleinen Drucken ein steilerer Anstieg mit abnehmendem n erfolgt. Zum Vergleich sind in Fig. 5 auch die in den neueren Untersuchungen an Kurzbogenentladungen erhaltenen Werte eingetragen. Die Übereinstimmung ist in Anbetracht der sehr weit auseinanderliegenden Stromstärkebereiche und der verschiedenartigen Entladungsformen erstaunlich gut. Einen relativ starken Rückgang des Exponenten mit wachsendem Druck bei der 100 Amp-Entladung führt Larché auf die zunehmende Reabsorption in Bögen mit extrem hohem spezifischen Leistungsumsatz pro Volumeinheit der Säule zurück. Der hier untersuchte Bogen ist noch optisch dünn. Reabsorptionsprozesse spielen in diesem Meßbereich bei der Ausstrahlung des Xenon-Kontinuums noch eine ganz untergeordnete Rolle.

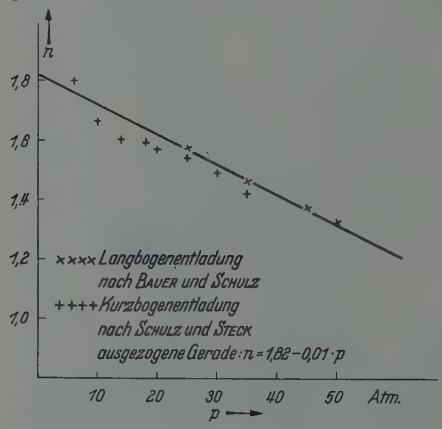


Fig. 5. Exponenten n in der Beziehung $J = C_2\, i^n$ in Abhängigkeit vom Druck

Ergänzend zu den obigen Untersuchungen wurden die Bogenbreiten ausgemessen. Die Vermessung geschah auf photographischem Wege. Hierbei wurde, da die verwendeten Filme nicht im Infraroten, wo der Hauptteil der Linienstrahlung des Xenonbogens liegt, empfindlich waren, die Strahldichteverteilung der kontinuierlichen Strahlung erfaßt.

[28] Schulz P., u. B. Steck: Ann. Physik. Im Erscheinen.

Der Strahldichteverlauf quer zur Bogenachse ergab sich als abhängig von der Beobachtungsrichtung. Die Halbwertsbreiten bei senkrechter Beobachtung sind durchweg größer als bei waagerechter Beobachtung, d.h. unser magnetfeldstabilisierter Bogen ist breiter als hoch. Das Verhältnis von waagerechter zu lotrechter Halbwertsbreite der Strahldichteverteilung $(b_S)_w/(b_S)_l$ liegt zwischen 1,5 bei kleinem Druck und hoher Stromstärke und 2,8 bei hohem Druck und kleiner Stromstärke. Der optische Säulenquerschnitt ist annähernd elliptisch.

Die direkt gemessene Strahldichteverteilung $S(x)$ gibt nun bekanntlich nicht die relative Strahldichteverteilung $S(r)$ der Strahlung, die vom Plasma pro Volumeinheit in Abhängigkeit vom Abstand r von der Bogenachse ausgesandt wird. Es wird jeweils immer die Strahlung längs eines Schnittes in Beobachtungsrichtung durch den Bogen erfaßt. P. Gerthsen[29] konnte für eine Quecksilber-Entladung zeigen, daß die Strahldichteverteilung eine Glockenkurve $S(x) \sim \exp(-\alpha^2 x^2)$ ist, wo α eine empirisch zu bestimmende Konstante bedeutet. In diesem Fall ergibt sich für die spezifische Strahlung bezogen auf die Volumeinheit des Plasmas eine Beziehung der gleichen Form $S(r) \sim \exp(-\alpha^2 r^2)$, vorausgesetzt, daß die Ausstrahlung reabsorptionsfrei erfolgt. Es ist dann auch die Halbwertsbreite der Verteilung $S(r)$ gleich derjenigen von $S(x)$. Bei einer solchen Strahldichteverteilung lassen sich also die Meßergebnisse einfach diskutieren. Wir übertragen deshalb das obige Resultat der Untersuchungen von Gerthsen auf die vorliegende Xenon-Entladung und werden später prüfen, wieweit diese Annahme gerechtfertigt ist. Setzen wir, wie es hier zulässig ist, die Strahlung als reabsorptionsfrei voraus, so ist die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Volumstrahlung des Kontinuums:

$$S_K \sim \exp\left(-\frac{e V_i}{k T}\right) \tag{5}$$

(V_i effektive Ionisierungsspannung des Kontinuums). Für die spezifische Leitfähigkeit gilt, wenn wir die Elektronenbeweglichkeit b_e als konstant ansetzen dürfen:

$$\sigma = n_e b_e e \sim \exp\left(-\frac{e V_i}{2 k T}\right), \tag{6}$$

d.h. σ ist proportional der Elektronendichte n_e. Die Annahme einer konstanten Elektronenbeweglichkeit ist für Xenon-Entladungen etwas kritisch, da in der Beweglichkeitsgleichung

$$b_e = 0{,}7 \frac{e \lambda_e}{m_e v_e}$$

die freie Weglänge λ_e der Elektronen nicht nur durch die Wechselwirkung der Elektronen mit den neutralen Atomen, sondern auch durch diejenige

[29] Gerthsen, P.: Z. Physik **138**, 515 (1954).

mit den positiven Ionen bestimmt wird. In der Beziehung

$$\lambda_e = \frac{1}{N Q + N_+ Q_+}$$

(N Anzahl der Atome pro cm³; N_+ Anzahl der positiven Ionen pro cm³; Q wirksamer Querschnitt der Atome gegenüber den Elektronen; Q_+ derjenige der positiven Ionen) wird der wirksame Gesamtquerschnitt der positiven Ionen $N_+ Q_+$ schon bei relativ kleinen Ionendichten im Vergleich zum Gesamtquerschnitt $N Q$ der neutralen Atome von Bedeutung[30], weil die Querschnitte der Xenon-Atome gegenüber den Elektronen bei den in Frage kommenden Geschwindigkeiten extrem klein sind (Minimum der RAMSAUER-Querschnitte). In diesem Falle würde also nicht nur die schwache Temperaturabhängigkeit $v_e \sim T^{\frac{1}{2}}$, sondern, da

$$N_+ \sim \exp\left(-\frac{e V_i}{2 k T}\right)$$

ist, die Temperatur exponentiell eingehen. Doch dürfte in unseren Entladungen mit kleinem spezifischen Leistungsumsatz die Trägerdichte noch so gering sein, daß die Elektronenbeweglichkeit überwiegend durch die Wechselwirkung der Elektronen mit den neutralen Atomen bestimmt ist und innerhalb des Bogenplasmas praktisch nicht von der Temperatur abhängt. In diesem Fall ist Gl. (6) gültig. Ein Vergleich mit Gl. (5) ergibt:

$$S_K(r) \sim \sigma^2 \tag{7}$$

und wegen $j \sim \sigma$ [$j = j(r)$ Stromdichte]:

$$S_K(r) \sim j^2. \tag{8}$$

Unter den obigen Voraussetzungen ist, wie leicht gezeigt werden kann, die Halbwertsbreite der Stromdichteverteilung b_σ gleich der Breite, die sich bei $S_K(r) = S_{\max}/4$ (Viertelwertsbreite) der Strahldichteverteilung ergibt. Für das Verhältnis der Halbwertsbreiten von Stromdichte und Strahldichte läßt sich bei Vorliegen einer Verteilung $S(x) \sim \exp(-\alpha^2 x^2)$ ableiten:

$$\frac{b_\sigma}{b_S} = \sqrt{2} = 1{,}41\,.$$

In Fig. 6 wird als Beispiel die gemessene Strahldichteverteilung quer zur Bogenachse $S_K(x)$ für eine Entladung bei 35 Atm und 3 Amp wiedergegeben. Die mit Gl. (8) hieraus berechnete Stromdichteverteilung ist gestrichelt in die Figur eingezeichnet. Das Verhältnis b_σ/b_S ergibt sich hier zu 1,4. Im Durchschnitt einer großen Reihe von Versuchen erhielten wir bei waagerechter optischer Achse $b_\sigma/b_S = 1{,}35$. Aus der recht guten

[30] SCHULZ, P.: Ann. Phys. **1**, 318 (1947).

Übereinstimmung der Meßergebnisse mit dem aus obigen Überlegungen geforderten Wert $b_\sigma/b_S = 1{,}41$ schließen wir, ohne daß wir den Kurvenverlauf in allen Meßreihen genau verfolgen, daß die Strahldichteverteilung überall in einiger Näherung den Verlauf $S(x) \sim \exp(-\alpha^2 x^2)$ hat. Allerdings ist die Strahldichteverteilung bei senkrechter Beobachtung nur schlecht durch eine Glockenkurve $\exp(-\alpha^2 x^2)$ wiederzugeben. Hier liegt auch das Verhältnis b_σ/b_S mit im Mittel 1,24 recht weit vom Wert $\sqrt{2}$ entfernt.

Das Verhältnis der Halbwertsbreiten der Leitfähigkeit bei waagerechter und lotrechter Achse hat sich für alle Drucke und Stromstärken recht genau zu

$$(b_\sigma)_w/(b_\sigma)_l = 1{,}65$$

ergeben. Bei annähernd elliptischer Form ergibt sich für den Säulenquerschnitt des Leitfähigkeitskanals:

$$q = \frac{(b_\sigma)_w (b_\sigma)_l \pi}{4}.$$

Der entsprechende optische Querschnitt ist:

$$q_S = \frac{(b_S)_w (b_S)_l \pi}{4}.$$

Im Mittel ist der elektrische Säulenquerschnitt um den Faktor 1,67 größer als der optische.

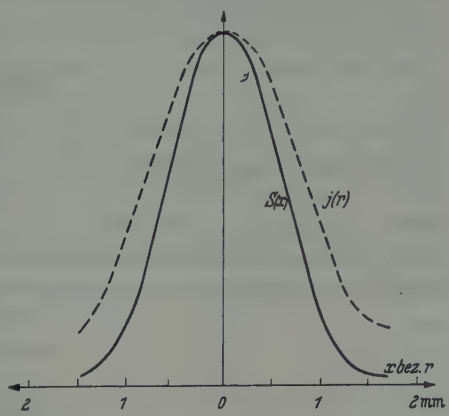


Fig. 6. Relative Strahldichteverteilung $S(x)$ quer zur Bogenachse bei waagerechter optischer Achse und daraus berechnete Stromdichteverteilung $j(r)$ für eine Xenon-Entladung bei 3 Amp und 35 Atm

Aus den gemessenen Halbwertsbreiten sind die mittleren Stromdichten in Abhängigkeit von Druck und Stromstärke zu berechnen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3. *Stromdichten in Abhängigkeit von Stromstärke i und Druck p*

i / p Atm	2 Amp	4 Amp	6 Amp
	Amp/cm²		
25	70	57,5	67,5
35	73	71	86
50	90	80	91

Der Gradient in der Säule einer Xenon-Entladung ist sehr niedrig. Er beträgt etwa $^1/_5$ desjenigen in einer Quecksilber-Entladung unter sonst gleichen Bedingungen. Deshalb sind zur Erzielung eines vorgegebenen Leistungsumsatzes pro cm Bogenlänge verhältnismäßig hohe Stromstärken erforderlich. Der niedrige Gradient beruht zum Teil auf den sehr kleinen Querschnitten der Xenon-Atome gegenüber den Elektronen, wodurch die freie Weglänge der Atome und damit die Elektronenbeweglichkeit sehr hohe Werte annimmt. Man kann nun daran denken,

durch einen geringen Zusatz von Helium oder Wasserstoff, deren Atomquerschnitte gegenüber den Elektronen beträchtlich größer sind als diejenigen des Xenons, die Elektronenbeweglichkeit zu verringern und

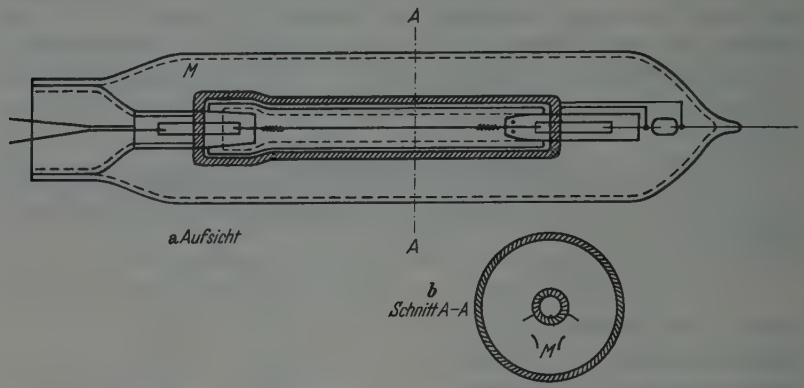


Fig. 7 a u. b. Entladungsröhre mit Außenkolben und Magnetfeldstabilisierung. a In Aufsicht; b Schnitt $A-A$

damit die elektrische Feldstärke in der Säule anzuheben. Wegen ihrer hohen Anregungs- und Ionisierungsspannungen spielen die Zusätze von Helium und Wasserstoff nur die Rolle eines Puffergases, ohne sonst an den Entladungsvorgängen teilzunehmen. Andererseits ist natürlich durch den Zusatz der leichten Gase Helium bzw. Wasserstoff eine Erhöhung der klassischen Wärmeleitungsverluste (Translationswärmeleitung durch Atome) zu erwarten, da die Wärmeleitungskoeffizienten bei Helium um den Faktor 5,7 und bei Wasserstoff um den Faktor 11,5 (wegen der vollständigen Dissoziation der Wasserstoffmoleküle im Bogenplasma ist der atomare Wärmeleitungskoeffizient einzusetzen) größer sind als bei Xenon. Unsere Versuche haben jedoch ergeben, daß trotz einer merklichen Erhöhung des Gradienten durch Heliumzusatz die Lichtausbeute praktisch nicht zurückgeht. Da die heiße Quarzwandung sowohl für Helium als auch für Wasserstoff durchlässig ist, erfordert die Beimischung dieser Gase einen zusätzlichen Außenkolben aus Hartglas. Nach einigen Brennstunden stellt sich dann Gleichgewicht der Partialdrucke des Heliums (bzw. Wasserstoffs) im Außenkolben und in

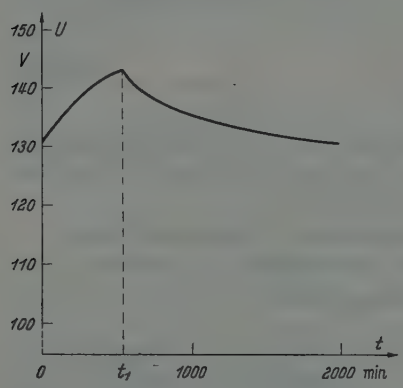


Fig. 8. Brennspannung an einer Entladungsröhre mit einer Xenonfüllung von 45 Atm Betriebsdruck in Abhängigkeit von der Zeit, wenn in einen Außenkolben 4 Atm Helium gefüllt werden. (Bogenlänge 6,5 cm; Betriebsstromstärke 3 Amp; zur Zeit t_1 wurde die He-Füllung des Außenkolbens abgepumpt)

der Entladungsröhre ein. Die Füllung des Außenkolbens mit den leichten Gasen Helium oder Wasserstoff bewirkt andererseits eine erwünschte erhöhte Kühlung der Quarzröhre im Vergleich mit einer Füllung etwa aus Luft oder einem schwereren Edelgas.

Die Versuche wurden durchgeführt an einer Röhre, die in Fig. 7 wiedergegeben ist. Die Röhre enthält eine Anordnung zur Zünderleichterung nach Fig. 2 und eine Einrichtung zur Fixierung des Bogens in der Röhrenmitte mittels Magnetfeld gemäß Fig. 1. Als Beispiel für die Gradientenerhöhung durch Heliumzusatz geben wir in Fig. 8 den Spannungsverlauf an einer Röhre mit einem Betriebsdruck von 45 Atm bei einer Stromstärke von 3 Amp in Abhängigkeit von der Zeit wieder. Die Röhre selbst enthielt ursprünglich kein Helium, während in den Außenkolben 4 Atm Helium eingefüllt waren. Mit zunehmender Brenndauer stieg die Brennspannung an der Röhre durch hineindiffundierendes Helium. Zur Zeit t_1 wurde der Außenkolben leergepumpt. Bei weiterem Betrieb nahm dann die Brennspannung wieder ab, da nunmehr das Helium aus der Quarzröhre wieder hinausdiffundierte.

Zeitschrift für Physik, Bd. 146, S. 350—371 (1956)

Aus dem Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft in Berlin-Dahlem

Grundlagen einer Beugungsmikroskopie

Von

R. Hosemann und R. Bonart

Mit 6 Figuren im Text

(Eingegangen am 14. Juni 1956)

Unter Beugungsmikroskopie wird eine Lehre verstanden, allein aus den beobachtbaren Daten des Röntgendiagramms bindende Schlüsse über die Struktur des untersuchten Stoffes zu ziehen. Dabei ist wesentlich, von vornherein Abbildungsfehler und Auflösungsgrenze der benutzten Beugungsanordnung quantitativ in Rechnung zu stellen, um zu klaren Grundbegriffen zu kommen. Geister, Erwartungswerte, Ergodenhypothesen und eingefrorene Strukturen. Auflösung der noch bestehenden Widersprüche zwischen konventioneller Flüssigkeitstheorie und derjenigen des idealen Parakristalls.

1. Einleitung und Problemstellung

Bei der Interpretation der Röntgenstrahldiagramme realer Substanzen treten bekanntlich eine Reihe von Schwierigkeiten auf, die sich z. T. auf dem sog. Phasenproblem begründen. Denn aus dem Röntgendiagramm läßt sich nur der Betrag, nicht aber die Phase der Streuamplitude berechnen. So treten z. B. bei Kristallstrukturen u. U. homometrische Strukturen auf, die sich aber mittels Faltungsoperationen zu diskreten Einzellösungen sezieren lassen [vgl. hierzu Hosemann und Bagchi (1954a)]. Bei Haufwerken aus unorientierten, verschieden großen Partikeln gewinnt man unendliche Lösungsmannigfaltigkeiten (n, v), wobei n ein Parameter der Größenverteilung und v ein Parameter der Teilchenform ist [vgl. hierzu L. D. Roess und C. G. Shull (1947)]. Noch größere Schwierigkeiten bietet die Analyse der Röntgendiagramme der Partikelhaufwerke aus Partikeln „ziemlich einheitlicher" Größe, weil hier „Flüssigkeitsmaxima" auftreten, so daß gelegentlich die Ansicht geäußert wurde, daß man je nach Wahl eines Modells zu größenordnungsmäßig unterschiedlichen Aussagen über die Teilchengrößen und Nahordnung käme. Selbst zwischen den heute bekannten Interferenztheorien der Flüssigkeiten bestehen einige Diskrepanzen, die im folgenden aufgelöst werden sollen.

Umgekehrt konnte allgemein bewiesen werden [vgl. R. Hosemann und S. N. Bagchi (1952a)], daß eine beliebige begrenzte Struktur mit einem Symmetriezentrum in allen Details mittels Faltungspolynomen analysiert werden kann, wenn man die kohärente Streustrahlung $J(b)$ exakt in Rechnung stellt.

Leider ist $J(b)$ aber kaum auf 1% genau meßbar und es treten darüber hinaus eine Reihe von schwerwiegenden Abbildungsfehlern auf, die weiter unten genauer besprochen werden. So ist die eben gemachte Feststellung in den meisten Fällen nur von theoretischem Interesse. In dem experimentell gewinnbaren J_{exp} sind so viele Feinheiten von $J(b)$ verlorengegangen, daß man jene Faltungsanalyse gar nicht ansetzen kann. Ja, mit einer Beugungsanordnung hinreichend schlechter Präzision gelingt es nicht einmal, zwischen einer Struktur und ihrer im Babinetschen Sinn komplementären Struktur zu unterscheiden [vgl. hierzu R. Hosemann und D. Joerchel (1954b)].

Es liegt also nahe, bei der Suche nach einer zuverlässigen Methode der Strukturanalyse von vornherein geeignete Präzisionsbetrachtungen in den Rechengang aufzunehmen. Diese Präzisionsbetrachtung wird noch einen weiteren Erfolg bringen: Bis heute ist vielfach die Ansicht geäußert worden, daß alle Abweichungen des Röntgendiagrammes gegenüber demjenigen eines idealen Kristalls, z. B. das Auftreten einer kohärenten aber diffusen Komponente im Untergrund und den Flüssigkeitsmaximis nicht zuletzt auf thermische Bewegungen der Atome zurückzuführen seien, welche die Phasendifferenzen der von den einzelnen Atomen erzeugten Streuamplituden unbeobachtbar rasch und unregelmäßig verändern [vgl. hierzu z. B. M. v. Laue (1948) auf S. 43]. Wie nun aber, wenn J_{exp} diese Feinheiten schon in jedem beliebig kurzen Zeitmoment verwischt? Erübrigt sich dann nicht die Diskussion der zeitlichen Veränderung der Struktur? Wird dann nicht das dynamische Problem auf ein rein geometrisch-statisches reduziert, das sich allein mit der Berechnung von Momentanstrukturen zu befassen braucht? Wir haben in den letzten Jahren lichtoptisch viele derartige „eingefrorene" Strukturen untersucht [vgl. hierzu R. Hosemann (1954d)] und sind dadurch auf den Weg gewiesen worden, eine rein geometrische Strukturanalyse zu finden, die irgendwelcher Hilfsvorstellungen aus der statistischen Mechanik oder dynamischen Atomtheorie nicht bedarf. Sie findet ihre Ergebnisse ohne Hilfe anderer Theorien und gestattet, nachträglich festzustellen, ob Übereinstimmung mit jenen herrscht oder nicht.

Da diese Methode der Strukturanalyse ein in sich geschlossenes Arbeitsgebiet darstellt, und gewisse Analogien bestehen zur Mikroskopie mit Linsen, die die Linsenfehler ja auch in Rechnung stellen muß, so schien uns hierfür die Bezeichnung „Beugungsmikroskopie" ganz angebracht.

Zur Begründung einer derartigen Beugungsmikroskopie werden also von vornherein durch gewisse Faltungsintegrale die Abbildungsfehler des beugenden Systems eingeführt. Um von einer speziellen apparativen Anordnung freizukommen und die mathematisch einfachste Form zu finden, wird neben der Ewaldschen Konstruktion und der Behandlung

der FOURIER-Transformierten $R(b)$, $J(b)$ der untersuchten Elektronendichteverteilung $\varrho(x)$ und ihres Faltungsquadrates $Q(x)$ der Erwartungswert $\bar{J}$ von J und $\bar{Q}$ von Q definiert. Letzterer steht in engem Zusammenhang mit wesentlichen Größen der konventionellen Flüssigkeitstheorie, der PATTERSON-Funktion und dem Gitterfaktor der Theorie des idealen Parakristalls [vgl. R. HOSEMANN (1950a, b und 1951)].

2. Geister, Abbildungsfehler und ξ-Mittelung

Der Dreiervektor x spanne den physikalischen Raum und der reziproke Dreiervektor b den FOURIER-Raum auf [vgl. hierzu P. P. EWALD (1940)]. Die FOURIER-Transformierte $R(b)$ der Elektronendichteverteilung $\varrho(x)$ einer individuellen Struktur ist definiert durch

$$\left.\begin{aligned} R(b) &= \mathfrak{F}(\varrho) = \int \varrho(x)\, e^{-2\pi i (b\,x)}\, dv_x \\ \varrho(x) &= \mathfrak{F}^{-1}(R) = \int R(b)\, e^{2\pi i (b\,x)}\, dv_b, \end{aligned}\right\} \tag{1}$$

wobei dv_x, dv_b Volumelemente im x- und b-Raum sind. Nach der sog. Konstruktion von EWALD (1913) besteht dann zwischen der Röntgenwellenlänge λ, den Einheitsvektoren s_0, s in Richtung der einfallenden und gestreuten Röntgenstrahlung und dem Streuwinkel 2ϑ die Beziehung*

$$b = (s - s_0)/\lambda; \qquad |b| = 2\sin\vartheta/\lambda. \tag{2}$$

Hieraus folgt, daß der Verlauf der Streuamplitude $R(b)$ experimentell nur im Bereich $|b| \leq 2/\lambda$ beobachtbar ist**. Führen wir im FOURIER-Raum eine „Meßbereichgestaltfunktion" $F_a(b)$ ein, für die gilt

$$F_a(b) = \begin{cases} 1 & \text{für} \quad |b| \leq 2/\lambda, \\ 0 & \text{für} \quad |b| > 2/\lambda, \end{cases} \tag{3}$$

so ist beobachtbar also höchstens

$$J(b)\, F_a(b) \qquad \text{mit} \qquad J = |R|^2. \tag{4}$$

* Historisch ist hierzu zu bemerken, daß M. v. LAUE (1913) (1) und (2) auf Kristalle anwendete und zu den sog. „LAUE-Bedingungen" $(a_k,\ s - s_0) = h_k\,\lambda$ mit $k = 1, 2, 3$ zusammenfaßte, wobei a_k die Kantenvektoren einer Gitterzelle im x-Raum sind [vgl. M. v. LAUE (1948) S. 126], während EWALD (1913) für kubische Kristalle (1) und (2) zu einer geometrischen Konstruktion einzeln zusammenschloß und v. LAUE (1914) diese Konstruktion auf beliebige Kristalle erweiterte, damit in (1) die reziproke Gitterfunktion („das reziproke Gitter") der Kristalle schuf. In der sog. „konventionellen Flüssigkeitstheorie" ist R kugelsymmetrisch, also nur von $|b|$ abhängig. Dann interessiert in (2) also nur die rechte Gleichung. Dahingegen erlangt die linke Gleichung in (2) in der Theorie des idealen Parakristalls von HOSEMANN (1950a, b), wo (1) nicht mehr kugelsymmetrisch ist, erneut eine hohe Bedeutung.

** Einfachheitshalber ist hier und im folgenden der THOMSON- und Polarisationsfaktor gleich dem Wert 1 gesetzt.

Da die benutzte Röntgenstrahlung ferner über einen spektralen Bereich $\Delta\lambda$ verteilt ist, die Primärstrahlung infolge endlicher Kollimatorlöcher usw. eine Winkeldivergenz Δs_0 aufweist und auch die Messung der Richtung von s mit einem Fehler Δs behaftet ist (endliche Ausdehnung des Präparates und des Eintrittsspaltes im Geigerzähler usw.), so findet auch noch eine Verschmierung von J über einen gewissen Bereich Δb statt, der aus (2) errechenbar ist und im allgemeinen auch von b abhängt. Vernachlässigt man einfachheitshalber diese Abhängigkeit von b und führt eine „Präzisionsfunktion" $F_i(b)$ ein mit den folgenden Eigenschaften

$$\int F_i(b)\,dv_b = 1; \qquad \int b\,F_i(b)\,dv_b = 0; \qquad \int b^2 F_i(b)\,dv_b = (\Delta b)^2, \tag{5}$$

wobei $F_i(b)$ nur von $|b|$ abhängen möge, so ist nach Abzug des Polarisations- und THOMSON-Faktors die beobachtbare Intensität $J_{\exp}(b)$ also gegeben durch

$$J_{\exp} = (J\widehat{F_a})\widehat{F_i}. \tag{6}$$

Dabei ist das dreidimensionale Faltungsprodukt (Symbol $\frown$) der Funktionen $G_1(b)$, $G_2(b)$ im FOURIER-Raum und der Funktionen $g_1(x)$, $g_2(x)$ im physikalischen Raum definiert durch

$$\left.\begin{aligned} \widehat{G_1 G_2} &= \widehat{G_2 G_1} = \int G_1(c)\,G_2(b-c)\,dv_c, \\ \widehat{g_1 g_2} &= \widehat{g_2 g_2} \;= \int g_1(y)\,g_2(x-y)\,dv_y, \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

wobei c über den FOURIER-Raum und y über den physikalischen Raum laufende Dreiervektoren und dv_c bzw. dv_y ihre Variationen sind.

Da die Streuanordnung wie jedes optisch abbildende System nur brauchbar ist, wenn die Linearausdehnung $2\Delta b$ von F_i klein ist gegenüber derjenigen $4/\lambda$ von F_a, so ist (6) innerhalb der übrigen Meß- und Beobachtungsfehler gleichzusetzen mit*

$$J_{\exp} = (J\widehat{F_i})\,F_a. \tag{8}$$

Ist ferner

$$Q(x) = \overset{2}{\widehat{\varrho}} = \widehat{\varrho\varrho^-} = \int \varrho(y)\,\varrho(x+y)\,dv_y; \qquad \varrho^-(x) = \varrho(-x) \tag{9}$$

das Faltungsquadrat der individuellen Struktur ϱ, so folgt nach den Faltungssätzen aus (1) und (4)

$$Q(x) = \mathfrak{F}^{-1}(J). \tag{10}$$

Ferner sei im x-Raum eine Präzisionsfunktion f_i definiert durch

$$f_i(x) = \mathfrak{F}^{-1}(F_a). \tag{11}$$

* Denn ob man dann J zuerst mit F_a „abschneidet" und nachher mit F_i „verschmiert" oder ob man J zuerst mit F_i verschmiert und das Ergebnis dann mit F_a abschneidet, verursacht Unterschiede nur in Δb-Umgebungen des Randes von F_a. Diese Umgebungen sind für $\Delta b \ll 2/\lambda$ aber in vernachlässigbar kleinen Raumbereichen von F_a.

Für ihr Gewicht und ihre integrale Breite folgt aus (3) analog zu (5)

$$\int f_i(x)\,dv_x = 1; \qquad \int x^2 f_i(x)\,dv_x = (\Delta x)^2; \qquad \Delta x \cdot \frac{2}{\lambda} \sim \frac{1}{2\pi}. \tag{12}$$

Die ganz rechts stehende Gleichung bestimmt das Auflösungsvermögen (resolving power) der Strukturausagen im x-Raum. Das Unvermögen, bei einer FOURIER-Synthese der Elektronendichteverteilung in Kristallen FOURIER-Summanden mit $|b| > 2/\lambda$ in Rechnung stellen zu können*, führt zu dem bekannten „Abbrucheffekt" (termination-effect) der Kristallstrukturanalyse. Da $F_a(b)$ nach (3) eine kugelsymmetrische Stufenfunktion (Kugel im b-Raum mit Radius $2/\lambda$) ist, folgt für ihre Inverstransformierte nach der Näherung von GUINIER (1939)

$$f_i(x) \sim \left(\frac{4\sqrt{\pi}}{\lambda\sqrt{5}}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\left(\frac{2}{\lambda}\frac{2\pi x}{\sqrt{5}}\right)^2}. \tag{12a}$$

Die mittlere Gleichung in (12) liefert hieraus für Δx

$$\Delta x = \frac{\lambda}{2} \cdot \frac{\sqrt{5}}{2\pi}\sqrt{\frac{3}{2}} = 0{,}44\,\frac{\lambda}{2}. \tag{12b}$$

BRAGG und WESTON (1930) geben für den Zahlenfaktor den Wert 0,61, SAYRE (1952) den Wert < 1. Dies hängt damit zusammen, daß statt der statistischen Schwankungsbreiten Δx usw. Halbwertbreiten usw. diskutiert werden.

Schließlich sei im x-Raum eine Meßbereichgestaltfunktion $f_a(x)$ definiert durch

$$f_a(x) = \mathfrak{F}^{-1}(F_i). \tag{13}$$

Sie unterscheidet sich in einem Bereich $|x| < L$ nicht wesentlich vom Wert 1, wobei gilt**

$$L \cdot \Delta b \sim \frac{1}{2\pi}. \tag{14}$$

Außerhalb dieses Bereiches geht sie mehr oder weniger schnell gegen Null. Definiert man noch mit $Q_{\exp}$ die Inverstransformierte von $J_{\exp}$, so folgt aus (6) bis (13) nach den Faltungssätzen:

$$\mathfrak{F}^{-1}(J_{\exp}) = Q_{\exp} = (Q\,\widehat{f_a})\,\widehat{f_i} = (\widehat{Q\,f_i})\,f_a. \tag{15}$$

Genau so, wie F_a im b-Raum den Beobachtungsbereich von J nach außen begrenzt, so bewirkt dieses also auch f_a im x-Raum an Q. Liegt

* R. HOSEMANN und S. N. BAGCHI (1953c) ersetzten darum die FOURIER-Reihensynthesen durch FOURIER-Faltungsintegrale.

** Für f_i-, F_i-Funktionen von der Gestalt einer GAUSSschen Glockenkurve [s. (12a)] ist das Produkt $\Delta x \cdot 2/\lambda$ bzw. $L \cdot \Delta b$ exakt vom Wert $\beta = 1/2\pi$, für alle anderen Funktionen nicht allzu weit davon entfernt. In einer früheren Veröffentlichung [HOSEMANN-BAGCHI (1955)] wurde versehentlich in Gl. (108) der Wert $\beta = 1$ eingesetzt.

z. B. $\Delta(s-s_0)$ wie bei den meisten Streukammern bei einer Winkelminute, so ist für Cu-K-Strahlung $\Delta b \sim 0{,}0002$ Å^{-1} und $L \sim 800$ Å. Das in $Q_{\exp}$ Unmeßbare liegt also außerhalb $|x| \sim 800$ Å. Teilchengrößen oberhalb dieses Wertes und Teilchenentfernungen oberhalb dieser Grenze sind also nicht mehr meßbar und gelten als unauflösbar groß*. Neben dieser Grenze nach oben bestimmt die Breite Δx von $f_i(x)$ die Aussagegrenzen von $Q_{\exp}$ für feine Details und kleine Entfernungen. Mit Mo-K-Strahlung (0,71 Å) kann man entsprechend

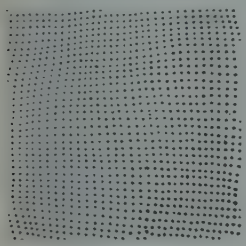


Fig. 1

Fig. 2

Fig. 1. Eine auf Perulineplatten photographisch hergestellte zweidimensionale Schwarzweißstruktur aus ziemlich ungeordnet zueinander liegenden Kreisscheibchen. (Vergr. 7mal linear)

Fig. 2. Lichtoptisch mittels einer Faltungsapparatur von Fig. 1 hergestelltes Faltungsquadrat [vgl. Gl. (9)]. Im Zentrum $x=0$ erkennt man als Klümpchen den ersten Summanden rechts in (19). Der übrige Verlauf von Q außerhalb $x=0$ wird vom zweiten Summanden in (19) erzeugt. Man beachte die mit $|x|$ zunehmende Auswirkung von Geistern, die den Verlauf von $Q(x)$ flockig machen

(12b) z. B. die Elektronendichteverteilungen in Atomen nur bis herab zu 0,13 Å vom Atomkernmessen** und auch Abstandsstatistiken zwischen benachbarten Molekülen werden um dasselbe Maß verschmiert, also zu große Abstandsschwankungen vorgetäuscht***, †.

Die anschauliche Bedeutung der Gln. (6) bis (15) wird durch die Fig. 1—6 mit erläuternder Unterschrift gegeben. Dabei ist das Folgende von besonderer Bedeutung: Durch $f_a(x)$ wird von $Q(x)$ der Verlauf

* Es ist deshalb vor allem bei der Kleinwinkelanalyse von großem Interesse, Streukammern mit höher als 800 Å liegender Meßgrenze L zu bauen.

** So lassen sich die nach Hartree bei etwa 0,1 und 0,25 Å liegenden innersten Elektronenschalen im Argonatom mit Mo-K-Strahlung nicht mehr auflösen.

*** Vgl. hierzu die Untersuchungen von H. Richter (1956), der in „amorphen" Stoffen durch Verwendung kurzwelliger Röntgenstrahlung weit geordnetere Abstandsverhältnisse nachweist, als man sie bisher für möglich hielt.

† Ähnliche Gleichungen wie (6), (8) und (15) wurden von Hosemann und Bagchi (1953b) (1954c) zur Begründung einer Funktionenalgebra verwandt. Diese gewinnt für die Beugungsmikroskopie besondere Bedeutung.

Fig. 3. Beugungsbild von Fig. 1 mit streng monochromatischem Licht und feinem Kollimatorloch in FRAUNHOFERscher Anordnung aufgenommen (grüne Hg-Linie). Bei kleinsten Streuwinkeln erkennt man die „Volumstreuung" [s. das zu Gl. (41) Gesagte], die bei Röntgendiagrammen im allgemeinen innerhalb des Primärstrahlbündels liegt, also nicht beobachtbar ist. Daran anschließend eine verhältnismäßig schwache Kleinwinkelstreuung, sodann „Weitwinkelreflexe", die mit wachsendem Streuwinkel immer diffuser werden und schließlich in einem kontinuierlichen Untergrund untergehen (Prototyp eines parakristallinen Einzelgitters). Auch hier treten sehr viele Geister auf, verursacht durch die relativ geringe Teilchenzahl des benutzten Modells der Fig. 1

Fig. 4. Wie Fig. 3, jedoch mit einem größeren Kollimatorloch der Breite Δb aufgenommen [vgl. Gl. (5)]. Dies ist gleichbedeutend damit, daß der exaktere Intensitätsverlauf J von Fig. 3 mit der Präzisionsfunktion $F_t(b)$ gefaltet ist. Dadurch verschwindet der größte Teil der Geister und schließt sich zu einem kontinuierlichen Untergrund zusammen, der innerhalb der Meß- und Beobachtungsfehler mit dem Erwartungswert $\bar{J}$ [Gl. (21) und (35)] identisch ist. Außerdem ist künstlich J bei größeren Streuwinkeln noch abgedeckt, die den Wert $|b| = 2/\lambda$ übertreffen [vgl. Gl. (3)]. Also ist J außer der Faltung mit F_t auch noch mit der Meßbereichfunktion F_a multipliziert. Diese Fig. 4 stellt also entsprechend Gl. (6) oder (8) das röntgenographisch zugängliche $J_{\exp}$ dar

außerhalb $|x| = L$ weggeschnitten. Alle Teilchen i, k also, die einen gegenseitigen Abstand $|x_i - x_k| > L$ haben, liefern zu Q einen Beitrag

$$\widetilde{\varrho_i \bar{\varrho}_k P}(x - x_i + x_k), \tag{16}$$

der in $Q_{\exp}$ weggeschnitten ist. Dabei ist $\varrho_i(x)$, $\varrho_k(x)$ die Elektronendichteverteilung im Teilchen i, k, falls sein Schwerpunkt bei $x=0$ liegt, x_i, x_k sind die wahren Lagen beider Schwerpunkte und $P(x-0)$ ist eine Punktfunktion am Orte $x=0$*). Ist f_i, f_k die Transformierte von ϱ_i, ϱ_k, so lautet die Transformierte von (16)

$$f_i f_k^* \, e^{-2\pi i (b,\, x_i - x_k)}. \tag{17}$$

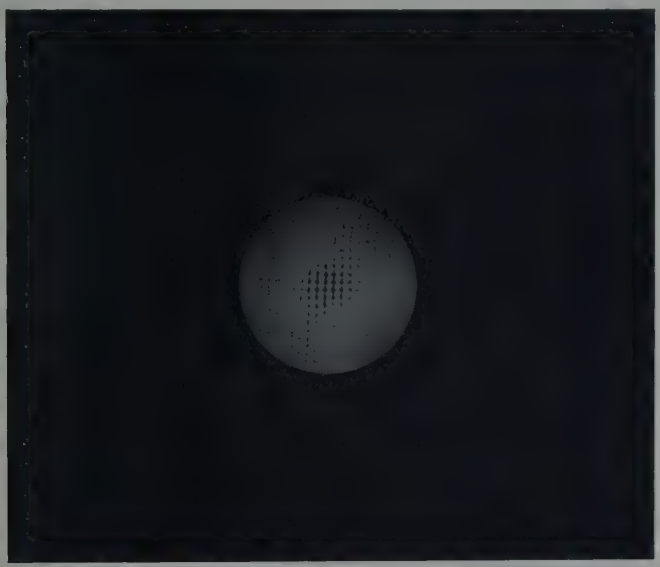


Fig. 5. Schematische Darstellung der FOURIER-Inverstransformierten $Q_{\exp}$ von $J_{\exp}$ [vgl. Gl. (15)]. $Q_{\exp}$ unterscheidet sich von dem in Fig. 2 wiedergegebenen Q dadurch, daß es für $|x|$-Werte größer als der Meßbereichradius L [Gl. (14)] auf Null reduziert ist und mit der Präzision f_i gefaltet ist. Ersteres bewirkt die Abschneidung der in den Randgebieten von Fig. 2 auftretenden Geister, letzteres das Verschmieren der übriggebliebenen Geister zu einem kontinuierlichen Funktionsverlauf. Der schwarze Fleck im Zentrum $x=0$ veranschaulicht schematisch die experimentell nicht mehr zugänglichen kleinsten Dimensionen (in der Röntgenographie bekannt als „Abbrucheffekt", „termination-effect", der in Fig. 5 das Auflösungsvermögen [resolving power] begrenzt)

Da das Produkt von (16) mit $f_a(x)$ verschwindet, so muß nach den Faltungssätzen auch das Faltungsprodukt von (17) mit $F_i(b)$ unbeobachtbar klein sein, das kommt daher, daß die Wellenlänge von $\exp\left(-2\pi i (b,\, x_i - x_k)\right)$ klein ist gegenüber der Breite Δb von $F_i(b)$, wodurch der Wellenzug (17) durch Faltung mit $F_i(b)$ praktisch zu Null verschmiert wird**. Alle Teilsummanden von Q bzw. J mit

$$|x_i - x_k| > L \tag{18}$$

* Als Punktfunktion gilt in der Beugungsmikroskopie jede Funktion vom Gewicht (= Volumintegralwert) Eins, deren integrale Breite im x- bzw. b-Raum klein ist gegenüber derjenigen der Präzisionsfunktionen $f_i(x)$ bzw. $F_i(b)$.

** Die Geister mit $|x_i - x_k| \sim L$, die also am Rand des Meßbereiches liegen, also noch z. T. meßbar sind, werden hier nicht diskutiert. Sie haben nämlich in Röntgendiagrammen wegen der dort zur Wirkung kommenden sehr hohen Teilchenzahlen und der verhältnismäßig ungenauen Intensitätsmessung praktisch keine Bedeutung.

nennen wir „unsichtbare Geister". In Fig. 2 und 3, aufgenommen mit einer Beugungs- und Faltungsapparatur hoher Präzision (großes L), treten noch viele sichtbare Geister auf. Sie quantitativ auszuwerten, würde eine große Arbeit erfordern, in vielen Fällen aber aus J das wahre ϱ liefern können. In Fig. 4 und 5, aufgenommen mit Apparaturen verschmierteren F_i's, also weniger ausgedehntem f_a (kleines L), sind viele dieser Geister nun weggeschnitten bzw. zu Null verschmiert. Die Frage erhebt sich, zu welchen Strukturaussagen über ϱ man nun noch aus den um viele Details ärmeren Funktionen $J_{\exp}$ und $Q_{\exp}$ gelangen kann*.

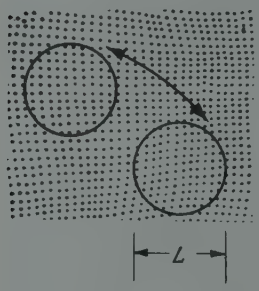


Fig. 6. Schematische Darstellung der experimentell aus Fig. 1 noch zugänglichen Größenbereiche (durch Kreise mit Radius L dargestellt). Die ξ-Mittelung [vgl. Gl. (21)] verlangt aber, daß alle möglichen Lagen dieses Begrenzungskreises diskutiert werden, schematisch dargestellt durch zwei derartige ξ-verschobene Meßbereichgestaltfunktionen $s(x-\xi)$ [vgl. Gl. (24)]. Diese „ξ-Mittelung" entspricht dem „Scharmittel" der statistischen Mechanik und erübrigt bei dynamischen Strukturen eine Zeitmittelung, obwohl man es weder mit ergodischen noch mit quasiergodischen Systemen zu tun hat

Eine diesbezügliche Antwort gibt Fig. 6. Es genügt dann, in ϱ nur noch solche Entfernungen zu diskutieren, die der Ungleichung (18) nicht gehorchen. Dazu kann man die individuelle Struktur ϱ multiplizieren mit der um den willkürlichen Vektor ξ gegenüber $f_a(x)$ verschobenen Meßbereichgestaltfunktion $f_a(x-\xi)$, wobei man gerechterweise aber alle möglichen ξ-Werte zulassen muß, um die in $Q_{\exp}$ wirksam werdenden, Ungleichung (18) nicht gehorchenden Nahabstände zu erfassen. Genau gesprochen muß man über alle Funktionen $\varrho(x)\, f_a(x-\xi)$ bei variiertem ξ mitteln. Man kommt damit zu der folgenden „ξ-Mittelung":

$$\frac{1}{v_\xi} \int\limits_{v_\xi} \varrho(x)\, f_a(x-\xi)\, dv_\xi,$$

wobei v_ξ das Volumen ist, innerhalb dessen ξ zu variieren ist. Diese ξ-Mittelung wird der Kernpunkt des folgenden Abschnittes sein. Allerdings ist die oben definierte ξ-Mittelung von $\varrho(x)\, f_a(x-\xi)$ ohne praktische Bedeutung, da sie nur einen zu $1/\bar{v}_i$ proportionalen Ausdruck liefert, alle übrigen Struktureigenschaften aber vernichtet. Anders wird es bei

* „Sichtbare Geister" begegnen uns in der Literatur zuerst bei Interferenzapparaten mit fehlerhaft konstruierten Strichgittern [vgl. H. A. Rowland (1893)]. Individuelle Geister (17), die sich nach Mittelung über viele Einzelbeobachtungen zu einem kontinuierlichen, leicht berechenbaren Intensitätsverlauf verschmieren, behandelt in gewisser Weise Lord Rayleigh (1880). Vgl. Fußnote **, S. 361. M. v. Laue (1915) berechnete die Häufigkeitsverteilung $H(J)$, die die von regellos verteilten Streuzentren gebeugte Intensität J aufweist, wenn man die Ergebnisse vieler voneinander unabhängiger Einzelbeobachtungen (individuelle Strukturen!) zusammenstellt. Ihr Mittel $\bar{J} = \int J H(J)\, dJ$ ist der sich auch aus der ξ-Mittelung (21) mittels (35) ergebende Erwartungswert $\bar{J}$.

der in (21) definierten ξ-Mittelung des Faltungsquadrates von ϱ aussehen, bei der alle wesentlichen Struktureigenschaften wohl erhalten bleiben.

3. Observable eines Röntgendiagramms, eingefrorene Strukturen und Erwartungswert

Die in Fig. 1—6 gezeigten Modellstrukturen enthalten kaum 10^3 Teilchen. Die kleinsten bei Röntgenstreuversuchen verwandten Präparate (Linearausdehnung des Präparates $D \gtrsim 0{,}1$ mm) enthalten dagegen schon 10^{20} Atome. Die besten Weitwinkelkammern weisen einen Meßbereichradius L von kaum 500 Å, die besten Kleinwinkelkammern einen solchen von kaum 2000 Å auf. Berücksichtigt man noch, daß eine Intensitätsmessung von $J_{\exp}(b)$ im allgemeinen eine Genauigkeit von 1% kaum erreicht, so ergeben sich aus allem diesen für das durch (15) definierte $Q_{\exp}$ eine Reihe bemerkenswerter Eigenschaften, die sogleich besprochen werden sollen.

Ist $\varrho_i(x)$ wieder die Elektronendichteverteilung im Atom i, falls sein Schwerpunkt bei $x=0$ liegt, so gilt für seine Elektronenverteilung bei Schwerpunktslage $x=x_i$ und für diejenige des ganzen Präparates:

$$\varrho = \sum_{i=1}^{N} \varrho_i(x-x_i); \qquad \varrho_i(x-x_i) = \widehat{\varrho_i(x)\, P}(x-x_i),$$

wenn N die Zahl der Atome im Präparat ist. Sein Faltungsquadrat lautet nach (9):

$$Q(x) = \sum_{i=1}^{N} \overset{2}{\tilde{\varrho}}_i + \sum_{i \neq k}^{N}\sum^{N} \widehat{\varrho_i\, \bar{\varrho}_k}\, P(x - x_i + x_k). \tag{19}$$

Der erste Summand rechts stellt eine bei $x=0$ liegende Funktion dar, während der zweite hier verschwindet, falls die Teilchen einander nicht durchdringen. $Q(x)$ enthält bei $x=0$ im Realversuch mit Röntgenstrahlen also etwa $N \sim 10^{20}$ Teilfunktionen $\overset{2}{\tilde{\varrho}}_i$, die sich addieren und alle positiv sind. Da ferner nach dem oben Gesagten $L \ll D$, so enthält $Q(x)$ für $|x| \lesssim L$ auch in anderen, außerhalb $x=0$ liegenden Häufungsstellen von $\sum\sum_{i \neq k} P(x - x_i + x_k)$ etwa N einander sich überlagernde Funktionen $\widehat{\varrho_i \bar{\varrho}_k}$. Wenn die Atome nun Bewegungen ausführen, so ändert sich die Besetzungszahl dieser Häufungsstellen nach den statistischen Gesetzen zeitlich nur mit $\sqrt{N}$, das sind kaum 10^{-8}%, die in keinem Fall beobachtbar sind. Das durch (15) definierte $Q_{\exp}$ ändert sich also zeitlich für einen Beobachter nicht, der mit den heutigen experimentellen Hilfsmitteln ausgerüstet ist, selbst wenn er in jedem Moment $Q_{\exp}$ messen könnte*.

* Es ist zu beachten, daß in den Randbezirken von $Q(x)$ nur noch wenige Summanden $\widehat{\varrho_i \varrho_k}$ zur Deckung kommen. Dort herrscht also zeitlich eine prozentual sehr beachtliche Schwankung. Diese Randbezirke sind in (15) aber durch f_a bei allen Röntgenuntersuchungen weggeschnitten.

Zur Diskussion der beobachtbaren Details eines Röntgendiagrammes genügt es also, irgendeinen Momentanwert der Struktur $\varrho(x, t)$ willkürlich herauszugreifen*. Denn alle diese Momentanwerte liefern innerhalb der Meßgenauigkeit dasselbe Q_{exp}. Es genügt also hier und im folgenden, stets nur „eingefrorene Strukturen" zu behandeln, wie sie etwa durch Fig. 1 dargestellt sind, und jede dynamische Betrachtung beiseite zu lassen.

Um nun von den willkürlichen Zügen (den speziellen Geistern) dieses Momentanwertes $\varrho(x, t)$ freizukommen, eignet sich die oben eingeführte ξ-Mittelung. Vorteilhafterweise werden wir aber auch die willkürlichen Parameter f_i, f_a der zufällig benutzten Beugungseinrichtung zu eliminieren suchen, um zu Strukturaussagen zu kommen, die in irgendeiner Weise für alle Röntgenstreuapparaturen bindend sind.

Wir definieren hierzu mit EWALD (1940) die unbegrenzt ausgedehnte Struktur $\varrho_\infty(x)$ und die Gestaltfunktion $s(x)$ des durchstrahlten Präparatteiles**

$$s(x) = \begin{cases} 1 \text{ für alle } x \text{ endigend in } v, \\ 0 \text{ für alle anderen } x, \end{cases} \tag{20}$$

wobei v das Volumen dieses durchstrahlten Teiles vom Präparat ist. Dann führen wir als ξ-Mittelung analog dem weiter oben gegebenen Ausdruck für Q ein:

$$\overline{Q}(x) = \frac{1}{v_\xi} \int_{v_\xi} Q(x, \xi)\, dv_\xi; \qquad Q(x, \xi) = \left(\varrho_\infty(x)\, \overset{\text{x}}{\widehat{s(x-\xi)}}\right), \tag{21}$$

wobei v_ξ so groß gewählt ist, daß sich bei seiner weiteren Vergrößerung $\overline{Q}$ nicht mehr merklich ändert. $\overline{Q}$ nennen wir den Erwartungswert von Q. Wenngleich die oben geschilderte reale Beugungsapparatur nicht zwischen den einzelnen $Q(x, \xi)$ zu unterscheiden vermag, ist die Definition von $\overline{Q}$ vor allem deshalb von großer Bedeutung, weil in ihr die in individuellen Strukturen auftretenden Geister zu einem theoretisch besonders leicht zugänglichen Mittelwert umgewandelt sind***. Man kann

---

* Eine Ausnahme bilden natürlich zeitliche Phasenumwandlungen usw. Sie kommen aber auch schon in Q_{exp} zum Ausdruck. Der Nutzen von Röntgenblitzröhren bei derartigen Untersuchungen ist bekannt.

** Bei EWALD ist $s(x)$ die Gestaltfunktion eines Einkristalls.

*** Schon Lord RAYLEIGH (1880) hat die in der Intensitätsfunktion J einer großen Zahl von Teilwellen auftretenden Geister behandelt und in einfachen Beispielen gezeigt, daß sie sich bei der Berechnung der „expectation of intensity" zu einfachen Ausdrücken überführen lassen. Er bewies z. B., daß beim Fehlen von Phasenbeziehungen zwischen einer diskreten Zahl von Geräuschquellen $\bar{J}$ weiter nichts ist als die Summe der einzelnen Intensitäten. In der Strukturforschung entspricht dies den „Gasinterferenzen" der Gastheorie von DEBYE (1915) und der polydispersen Haufwerke von HOSEMANN (1939, 1950c). Ein Kernproblem der Strukturforschung stellen aber alle Realsubstanzen dar, die weder einer Gastheorie noch der Kristalltheorie von M. v. LAUE gehorchen.

auch sagen, daß die ξ-Mittelung von $Q(x, \xi)$ die zeitliche Mittelung des Faltungsquadrates einer dynamischen Struktur $\varrho(x, t)$ ersetzt, wobei statt eines zeitlichen Hintereinander nun ein räumliches Nebeneinander stattfindet. Ganz richtig ist diese Feststellung aber nicht, weil z. B. eingefrorene Strukturen einer Zeitmittelung nicht, einer ξ-Mittelung aber sehr wohl bedürfen, um den Erwartungswert $\overline{Q}$ zu liefern.

Das mit der realen Apparatur gemessene $Q_{\exp}$ läßt sich nun aus (21) berechnen zu

$$Q_{\exp} = (\overline{Q\,\widehat{f_a)}\,f_i} = (\overline{\widehat{Q\,f_i)}}\,f_a, \tag{22}$$

ohne daß noch wie in (15) individuelle Geister von Q in Rechnung gestellt werden müßten. Ebenso findet man für $J_{\exp}$

$$J_{\exp} = (\overline{J\,\widehat{F_a)}\,F_i} = (\overline{\widehat{J\,F_i)}}\,F_a. \tag{23}$$

Der durch die ξ-Mittelung (21) definierte Erwartungswert $\overline{Q}$, der sich im Gegensatz zu Q weit leichter berechnen läßt*, führt also innerhalb der Beobachtungsfehler zum selben $Q_{\exp}$ wie das theoretisch nicht zugängliche Q**.

4. Grundeigenschaften einer Punktstruktur

Zur Vereinfachung der Diskussion betrachten wir hier zunächst N punktförmige Teilchen im Volumen v und bilden analog (21)

$$\varrho(x) = \sum_{i=1}^{N} P(x - x_i); \qquad \varrho(x, \xi) = \varrho_\infty(x)\, s(x - \xi). \tag{24}$$

Dann ist

$$N(v, \xi) = \int \varrho(x, \xi)\, dv_x \tag{25}$$

die Zahl der Teilchen, die innerhalb der Gestaltfunktion $s(x - \xi)$ liegen, die um den Vektor ξ gegenüber der ursprünglichen Gestaltfunktion $s(x)$ verschoben ist. Das Faltungsquadrat von (24) lautet analog (19):

$$Q(x, \xi) = N(v, \xi)\, P(x - 0) + \sum_{i \neq k}^{N(v, \xi)} P(x - x_i + x_k). \tag{26}$$

---

* Siehe Fußnote *** auf S. 360.

** Der durch (21) definierte Erwartungswert $\overline{Q}$ entspricht dem „Scharmittel" der statistischen Mechanik [vgl. Cl. Schaefer (1944)]. Die Ersetzung des Scharmittels durch das zeitliche Mittel, streng gültig in der statistischen Mechanik nur für ergodische Systeme, die aber nach Rosenthal (1913) und Plancherel (1913) nicht existieren und P. und T. Ehrenfest zur „Quasi-Ergodenhypothese" führten (die Phasenkurve kommt jedem Punkt der Energiefläche beliebig nahe), wird hier ganz im Sinn von R. v. Mises (1920) durch quantitative Berücksichtigung der Meßungenauigkeit ermöglicht. $\overline{Q}$ entspricht in gleicher Weise der wahrscheinlichsten Aussage der statistischen Mechanik und ist dort wie hier deshalb zur Berechnung der Observablen ausreichend, weil man es beidemal mit Großzahlversuchen und einer zur Erfassung diskreter Geister (= statistischer Schwankungen) nicht ausreichender Meßpräzision zu tun hat.

Wieder verschwindet bei $x=0$ der zweite Summand rechts, falls die Teilchen nicht miteinander koinzidieren. Also gilt

$$\lim_{x\to 0} Q(x,\xi) = N(v,\xi)P(x-0). \tag{27}$$

Führt man weiterhin die „Partialstatistik" $z_k(x)$ ein, die die Abstände aller Teilchen i vom Bezugsteilchen k angibt

$$z_k(x) = \sum_{i=1}^{\infty} P(x - x_i + x_k), \tag{28}$$

so folgt aus (24) bis (28)

$$Q(x,\xi) = \sum_{k=1}^{\infty} z_k(x)\, s(x_k-\xi)\, s(x_k - x - \xi). \tag{29}$$

Die um den Dreiervektor x gegenüber $s(x_k-\xi)$ parallel verschobene Gestaltfunktion $s(x_k-\xi-x)$ hat mit dieser ein Volumen $v(x)$ gemeinsam, das gegeben ist durch $\overset{2}{\tilde{s}}(x)$. Denn es gilt entsprechend (9), indem man in (29) $x_k-\xi=\eta$ einsetzt:

$$v(x) = \int s(\eta)\, s(\eta - x)\, dv_\eta = \overset{2}{\tilde{s}}(x).$$

Speziell ist also $v(0)=v=\overset{2}{\tilde{s}}(0)$. Der Summand $k=i$ liefert in (28) stets eine Punktfunktion am Orte $x=0$ und dasselbe gilt für den Mittelwert aller z_k-Funktionen:

$$z(x) = \lim_{M\to\infty} \frac{1}{M} \sum_{k=1}^{M} z_k(x). \tag{30}$$

$z(x)$ wird „Gesamtstatistik" genannt. In Nachbarschaft von $x=0$ und außerhalb der Punktfunktion $P(x-0)$ hat sie einen Nullwert und zeigt in größeren Entfernungen, die den häufigsten Teilchenabständen entsprechen, mehr oder weniger ausgesprochene Maxima und Minima, um schließlich in großer Entfernung von $x=0$ gegen einen konstanten Endwert zu konvergieren, der gegeben ist durch die mittlere Packungsdichte, d. h. die mittlere Teilchenzahl pro Volumen. Diese errechnet sich aus (25) leicht durch ξ-Mittelung zu

$$\overline{N}(v)/v;\ \overline{N}(v) = \frac{1}{v_\xi} \int_{v_\xi} N(v,\xi)\, dv_\xi.$$

Ist $\overline{v}_i$ das mittlere Volumen, das einem Teilchen samt seiner Umgebung zusteht, so erhält man schließlich *

$$\lim_{x\to\infty} z(x) = 1/\overline{v}_i = \overline{N}(v)/v. \tag{31}$$

---

* Eine Ausnahme bildet allein der Einkristall. Denn für ihn bleibt $z(x)$ auch bei noch so großen x-Werten eine EWALDsche „lattice-peak-Funktion" (= idealperiodisches Raum-Punktgitter).

Da sich der ideale Kristall aber als entarteter Sonderfall aus dem Parakristall darstellen läßt, so braucht dieser Sonderfall hier nicht weiter erörtert zu werden.

In gleicher Weise erkennt man, daß in (29) die Zahl der von Null verschiedenen k-Summanden gegeben ist durch $\overset{2}{\tilde{s}}(x)/\bar{v}_i$, falls man über ξ mittelt. Also folgt

$$\overline{Q}(x) = \frac{1}{\bar{v}_i} z(x) \overset{2}{\tilde{s}}(x). \tag{32}$$

Speziell für $x = 0$ folgt hieraus unter Substitution von (31) und weil $v = \overset{2}{\tilde{s}}(0)$

$$\overline{Q}(0) = \overline{N}(v)\, P(x - 0). \tag{33}$$

Dieses Resultat hätte man durch ξ-Mittelung auch aus (27) ableiten können. (32) aber gilt für alle x und ist deshalb so wichtig, weil in ihm eine Sezierung der Einflüsse der äußeren Begrenzung des Präparates von denjenigen der inneren Abstandsverhältnisse der Einzelteilchen durchgeführt ist.

Weiterhin führen wir die folgenden FOURIER-Transformierten ein: Von $s(x)$ die Gestaltamplitude $S(b)$

$$S(b) = \mathfrak{F}(s), \tag{34}$$

von $\overline{Q}$ den schon in (23) benutzten Erwartungswert der Intensität

$$\bar{J}(b) = \mathfrak{F}(\overline{Q}), \tag{35}$$

von z den Gesamtstatistikfaktor Z*

$$Z(b) = \mathfrak{F}(z). \tag{36}$$

Dann folgt aus (32) nach den Faltungssätzen allgemeingültig

$$\bar{J}(b) = \frac{1}{\bar{v}_i} \widehat{Z(b)\,|S(b)|^2}. \tag{37}$$

Wie schon weiter oben bemerkt, weist $z(x)$ stets bei $x = 0$ eine Punktfunktion und sonst nichts auf. Also gilt

$$\lim_{x \to 0} \big(z(x) - P(x - 0)\big) = 0. \tag{38}$$

Hieraus folgt sofort

$$\int (Z - 1)\, dv_b = 0. \tag{39}$$

Der Gesamtstatistikfaktor hat im FOURIER-Raum also den Mittelwert 1. Ferner ist wegen (31) die Funktion $z(x) - P(x - 0) - 1/\bar{v}_i$ überall endlich und nur in einem endlichen x-Bereich von Null verschieden.

* Der Ausdruck „Faktor" ist für Z deshalb erlaubt, weil $Z(b)$ die Transformierte des Faltungsquadrates (30), selbst also ein Amplitudenquadrat ist. Nur bei Kristallen ist der Gitterfaktor äquivalent zur „Gitteramplitude". Zum Äquivalenzbegriff von Funktionskomplexen vgl. HOSEMANN-BAGCHI (1954c), S. 1, Fußnote 2.

Also muß ihre Transformierte $w-1$ eine analytische Funktion sein und dasselbe gilt dann für $w(b)$ auch

$$w(b) = \mathfrak{F}(z - 1/\bar{v}_i) = Z(b) - \frac{1}{\bar{v}_i} P(b-0). \tag{40}$$

Setzt man dies ein in (37) und beachtet, daß $P(b-0)$ stets punktförmig ist gegenüber $|S|^2$, so folgt

$$\bar{J}_s = \bar{J} - \frac{1}{(\bar{v}_i)^2} |S|^2 = \frac{1}{\bar{v}_i} \widehat{w|S^2|}. \tag{41}$$

Bei realen Röntgenstreuversuchen ist der Summand $|S|^2/\bar{v}_i^2$ im allgemeinen nicht beobachtbar, weil ja die Ausdehnung L der Präzision f_i klein ist gegenüber dem Durchmesser des durchstrahlten Präparates*. Es ist darum $\bar{J}_s$ der Anteil des Erwartungswertes $\bar{J}$, der in (23) eingesetzt allein einen Beitrag zu $J_{\exp}$ außerhalb des Primärstrahles liefert. Den Grenzwert von (41) mit $b \to 0$ kann man wie folgt berechnen: Zunächst folgt aus (26)

$$\int Q(x, \xi)\, dv_x = N^2(v, \xi); \; \int \bar{Q}(x)\, dv_x = \overline{N^2}(v). \tag{42}$$

Also ist allgemein

$$\lim_{b \to 0} \bar{J}(b) = \overline{N^2}(v). \tag{43}$$

Sodann folgt aus (31) und (34)

$$\lim_{b \to 0} |S|^2 = \int \overset{2}{\bar{s}}(x)\, dv_x = \left(\int s(x)\, dv_x\right)^2 = v^2, \tag{44}$$

und unter Beachtung von (31):

$$\lim_{b \to 0} \frac{|S|^2}{\bar{v}_i^2} = \bar{N}^2(v). \tag{45}$$

Also gilt mit Zernicke-Prins (1927):

$$\lim_{b \to 0} \bar{J}_s = \Delta^2 N(v); \; \Delta^2 N(v) = \overline{N^2}(v) - \bar{N}^2(v). \tag{46}$$

Da $w(b)$ analytisch ist mit einer eventuell singulären Stelle bei $b = 0$, so läßt sich durch Extrapolation der experimentell beobachtbaren Intensität $\bar{J}_{\exp}$ auf Streuwinkel Null also stets bei ausreichender Kammerpräzision $F_i(x)$ der Grenzwert (46) der Kleinwinkelstreuung berechnen. Dabei sind die Schwankungsgrößen (46) eindeutig durch die Abzählvorschrift (25) an einer eingefrorenen Struktur definiert und haben nichts mit zeitlichen Teilchendichtenschwankungen zu tun. Eines muß jedoch bemerkt werden:

* Vgl. aber Kratky, der diese nach Debye benannte sog. „Volumstreuung" an extrem dünnen Schneiden experimentell nachwies.

Bei einem idealen Kristall ist $\Delta N(v) = 0$, er hat keine Kleinwinkelstreuung*. Liegt aber ein polykristallines Material vor, so tritt nur dann keine Kleinwinkelstreuung auf, wenn die Linearausdehnung L der Meßbereichfunktion $f_a(x)$ klein ist gegenüber den Linearausdehnungen aller Einzelkristallite. Dann nur ist nämlich das nach dem Auszählverfahren (25) über lauter Volumina $\frac{4\pi}{3} L^3$ ausgezählte Teilchenschwankungsquadrat verschwindend klein. Vorsichtiger muß man deshalb statt (46) lieber schreiben, wenn man vom Erwartungswert $\bar{J}_s$ zur experimentell beobachtbaren Kleinwinkelstreuung gelangen will**

$$\lim_{b \to 0} \bar{J}_{\exp} = \frac{v}{v_a} \Delta^2 N(v_a); \quad \bar{J}_{\exp} = [(\bar{J} - \overline{|S|^2/\bar{v}_i^2}) F_i] F_a. \tag{47}$$

Dabei ist $v_a = \frac{4\pi}{3} L^3$ das Volumen der Meßbereichgestaltfunktion $f_a(x)$. Die experimentell beobachtbare Kleinwinkelstreuung liefert mit anderen Worten nur Aussagen über räumliche Teilchendichteschwankungen in Voluminis, die dem Meßbereichvolumen v_a entsprechen, während die Schwankungen im Gesamtvolumen v nicht observable Streudetails liefern***.

Es ist deshalb auch ganz gleichgültig, ob das Präparat von Röntgenstrahlen umspült wird, die Zahl der streuenden Atome N zeitlich also konstant ist oder ob nur ein Teil des Präparates durchstrahlt wird, so daß gegebenenfalls einige Atome in das Röntgenlicht ein- oder austreten können†. Stets gilt Gl. (47). Überhaupt zeigen eingefrorene Strukturen

* Dazu muß man der Meßbereichgestaltfunktion bzw. $s(x)$ aber die Form einer regulären Gestaltfunktion s_g geben, die bei richtiger Lage keine einzige Gitterzelle zerschneidet [vgl. HOSEMANN-BAGCHI (1953a)]. Sonst erhält man auch für den unbegrenzten Idealkristall nach Vorschrift (25) ein von Null verschiedenes $\Delta^2 N$.

** Die linke Gleichung gilt streng für $v_a \ll v$. Dann ist nämlich $|S^2|$ punktförmig gegen F_i, also vom Primärstrahl zugedeckt und deshalb durch Extrapolation $b \to 0$ nicht beobachtbar. In $J_{\exp}$ kommt somit nur noch $\bar{J}$ zu Wirkung. Ist außerdem $v_a = v_{a1}$ (s. Fußnote **), so wird auch der CLUSTER-Effekt vom Primärstrahl zugedeckt und es verbleibt beobachtbar nur mehr das Schwankungsquadrat $\Delta^2 N(v_a)$ über v_a-Volumina.

*** Von Interesse ist noch der folgende Hinweis: Existieren im Präparat CLUSTER Parakristalle u. dgl. mit mittleren Durchmessern E und hat f_{a1} eine Lineardimension $L_1 < E$, so liefert $J_{\exp}(0)$ nur Teilchenschwankungen innerhalb dieser Cluster. Erst eine Kleinwinkelkammer mit höherem Auflösungsvermögen f_{a2} mit $L_2 > E$ vermag auch noch bei weit kleineren Streuwinkeln liegende Kleinwinkelreflexe dieser Cluster zu liefern. Im ersten Fall ist das auf $b \to 0$ extrapolierte $J_{\exp}(b)$ also ein anderes als im zweiten Fall und entspricht $\Delta^2 N(v_{a1})$ bzw. $\Delta^2 N(v_{a2})$. Ist dagegen das Auflösungsvermögen f_{a3} der Streukammer so, daß $L_3 \sim E$, so ist im allgemeinen eine Extrapolation von $J_{\exp}$ auf $b \to 0$ nicht möglich, weil $J_{\exp}$ dicht vor der Auflösungsgrenze $|b| \sim 1/L_3$ den Anfang des CLUSTER-Effektes anzuzeigen beginnt.

† In einer von FOURNET geschaffenen Theorie z. B. wird zwischen diesen Einzelfällen unterschieden. Vgl. dazu GUINIER und FOURNET (1956) auf S. 73.

ceteris paribus dieselbe Kleinwinkelstreuung wie dynamische. Und die Kompressibilität eines Stoffes kann, braucht aber nicht mit zunehmender Kleinwinkelstreuung (47) zu wachsen*.

5. Grundeigenschaften einer Atomstruktur

Wir gehen nun statt von (24) von der Struktur (19) mit räumlich ausgedehnten Teilchen aus, gleichgültig, ob diese Atome, Moleküle, Kristallite, Parakristallite, Mizellen, kolloide Partikel od. dgl. sind. Es sei

$$N_i = \int \varrho_i(x)\, dv_x \tag{48}$$

die Zahl der Elektronen im Teilchen i und $N_r(v, \xi)$ die Zahl der Teilchen im Volumen von $s(x-\xi)$**. Im Röntgenversuch ist die Zahl $N_r N_i$ sehr groß, die ξ-gemittelte Zahl der Elektronen in v darum gegeben durch***

$$\overline{N}(v) = \overline{N}_r(v)\overline{N}_i. \tag{49}$$

Erfaßt man z. B. ungünstigsten Falles bei der Kleinwinkeluntersuchung Riesenpartikel mit 200 Å Durchmesser, so enthalten diese je 10^7 Atome und N_r ist dann immer noch von der Größenordnung 10^{13}, so daß sein Schwankungsquadrat bei 10^6 liegt und bei 1%iger Intensitätsgenauigkeit immer noch weit unterhalb des Meßfehlers liegt. So besteht beim Röntgenversuch meßbar also keine Korrelation zwischen den Werten von N_i und N_r.

Ebenso beweist man, daß dann das durch ξ-Mittelung (25) ausgezählte Quadrat von $N(v)$ in vielen Fällen gegeben ist durch†

$$\overline{N^2}(v) = \overline{N}_r \overline{N_i^2} + \overline{N_r(N_r-1)}\,\overline{N}_i^2. \tag{50}$$

---

* Vgl. hierzu das weiter unten zur Theorie von Ornstein und Zernicke (1914) Gesagte.

** Teilchen werden als zu $s(x-\xi)$ zugehörig betrachtet, wenn ihr Schwerpunkt innerhalb $s(x-\xi)$ liegt. Daß hierbei die am Rand von $s(x-\xi)$ liegenden Teilchen zerschnitten werden, spielt keine Rolle für J_{exp}, solange v ausgedehnt ist gegenüber der Meßbereichgestaltfunktion f_a. Auf die Unwirksamkeit der Randteilchen auf J_{exp} wies auch Debye und Menke (1931) hin.

*** Zum Beweis betrachten wir die ξ-Lagen von $s(x-\xi)$, die überdurchschnittlich viele, durchschnittlich viele und unterdurchschnittlich viele Teilchen N_r enthalten. Im ersteren Fall ist das über die $\overline{N}_r + \delta N_r$ Teilchen gemittelte N_i sicher systematisch kleiner als im zweiten Fall und im zweiten Fall systematisch kleiner als im dritten. Ist $\overline{N}_i$ also der wahre Mittelwert, gewonnen über unbegrenzt viele Teilchen, so folgt ganz schematisch durch Mittelung über diese drei Gruppen, jede mit demselben statistischen Gewicht genommen:

$$\overline{N}(v) = \tfrac{1}{3}[(\overline{N}_r + \delta N_r)(\overline{N}_i - \delta N_i) + \overline{N}_r\overline{N}_i + (\overline{N}_r - \delta N_r)(\overline{N}_i + \delta N_i)] = \overline{N}_r\overline{N}_i - \tfrac{2}{3}\delta N_r \delta N_i.$$

Da δN_r statistisch proportional ist zu $\sqrt{N_r}$, so ist beim Großzahlversuch der letzte Summand rechts gegen den vorletzten vernachlässigbar, womit (49) bewiesen ist.

† Allerdings gibt es auch Fälle, in denen (50) und (51) unbrauchbar wird. Zum Beispiel zeigen die Atome eines Gases nahe dem kritischen Punkt Tendenz zur Clusterbildung, wobei der räumliche Übergang zwischen Clustern und einzelnen

Also folgt aus (49 und (50)

$$\Delta^2 N(v) = \overline{N}_r \cdot \Delta^2 N_i + \Delta^2 N_r \cdot \overline{N}_i^2 . \tag{51}$$

Dabei ist $\Delta N_i / \overline{N}_i$ ein Maß für die Uneinheitlichkeit der Teilchengröße (Polydispersität bei kolloiden Systemen genannt) und $\Delta^2 N_r / \overline{N}_r$ ein Maß für die relative Abstandsschwankung der Schwerpunkte benachbarter Teilchen. Um letzteres einzusehen, nehmen wir vereinfachend ein, daß die Volumina v_r, die einzelne Teilchen samt der ihnen zustehenden Umgebung einnehmen, statistisch unabhängig voneinander schwanken. Dann ist die mittlere Volumenschwankung Δv des Volumens v, das N_r Teilchen beanspruchen und der Mittelwert $\overline{v}_r$ gegeben durch

$$\Delta v = \sqrt{\overline{N}_r}\, \Delta v_r ; \; \Delta v_r = \sqrt{\overline{v_r^2} - \overline{v}_r^2} ; \; \overline{v}_r = \overline{N}_r (v)/v . \tag{51a}$$

Dividiert man Δv durch $\overline{v}_r$, so gibt dieser Quotient ein Maß für die Schwankung der nach Vorschrift (25) ausgezählten Teilchenzahlen in v:

$$\Delta^2 N_r(v) = \overline{N}_r \left(\frac{\Delta v_r}{\overline{v}_r} \right)^2 . \tag{52}$$

Also ist $\Delta^2 N_r / \overline{N}_r$ das durch $\overline{v}_r^2$ dividierte Schwankungsquadrat von v_r, dessen Wurzel ein Maß ist für die relativen Abstandsschwankungen benachbarter Teilchen. So vage diese Feststellungen zunächst erscheinen, so leicht ist es doch, den Ausdruck (51) für die verschiedenen bekannten Interferenztheorien zu berechnen. Tabelle 1 gibt hierzu einen Überblick:

Tabelle 1. *Kleinwinkelstreuung $\Delta^2 N(v)$ verschiedener Strukturarten*

$\frac{\Delta N_i}{\overline{N}_i}$	$\frac{\Delta^2 N_r}{\overline{N}_r}$	$\Delta^2 N(v)$	Substanz	Interferenztheorie
0	0	0	idealer Einkristall	M. v. Laue (1914)
$\neq 0$	0	$\overline{N}_r \Delta^2 N_i$	idealer Mischkristall	M. v. Laue (1948)
0	$\neq 0$	$\Delta^2 N_r \overline{N}_i^2$	einatomare Flüssigkeit	F. Zernicke und J. A. Prins (1927)
0	1	$\overline{N}_r \overline{N}_i^2$	ungemischtes ideales Gas	P. Debye (1915), P. Ehrenfest (1915)
$\neq 0$	1	$\overline{N}_r \overline{N}_i^2$	polydisperses Haufwerk, Festkörper vom Gastyp	R. Hosemann (1939, 1950c), D. F. Riley (1944)
$\neq 0$	$\neq 0$	$\overline{N}_r \Delta^2 N_i + \Delta^2 N_r \overline{N}_i^2$	idealer Parakristall	R. Hosemann (1950a, b)

Atomen fließend ist. Die Sezierung (19) ist dann nicht mehr so leicht möglich. Oder es tritt bei dichtgepackten Haufwerken sehr verschieden großer Teilchen eine nicht mehr vernachlässigbare Korrelation zwischen N_r und N_i auf, z. B. die bei Hosemann (1950c) in Rechnung gestellten Partialstatistiken. In allen diesen Fällen muß man auf die allgemeingültige Gl. (47) zurückgehen und Teilchen gleich Elektron setzen.

Aber auch außerhalb des Streuwinkels 0 läßt sich aus (37) in leichter Weise für die Struktur (18) die Intensität $\bar{J}$ gewinnen, wenn man die beim Großzahlversuch nicht beobachtbare Korrelation zwischen N_i und N_r sinngemäß auf die Elektronendichte $\varrho_i(x)$ jeden Teilchens und die Gesamtstatistik $z(x)$ überträgt. Ist

$$f_i(b) = \mathfrak{F}(\varrho_i) \tag{53}$$

die Streuamplitude des Teilchens i (bei Atomen „Atomformamplitude" genannt), so folgt

$$\bar{J}(b) = \bar{N}_r(\overline{f_i^2} - \bar{f}_i^2) + \frac{1}{\bar{v}_r}\bar{f}_i^2\widehat{Z|S^2|}. \tag{54}$$

Dieses ist nichts anderes als eine Verallgemeinerung der Streuformel des idealen Parakristalls [vgl. hierzu z. B. Gl. (3) in HOSEMANN-BAGCHI (1952a)]. Hierauf gehen wir im folgenden Abschnitt näher ein.

6. Konventionelle Flüssigkeitstheorie und idealer Parakristall

Falls die in (40) definierte Funktion $w(b)$ in der Nachbarschaft von $b=0$ verschmiert genug ist gegenüber $|S^2|$, so folgt aus (41)

$$\lim_{b\to 0}\bar{J}_s = w(0)\frac{1}{\bar{v}_i}\int |S^2|\,dv_b. \tag{55}$$

Beachtet man (51a) und $\int |S|^2 dv_b = \tilde{s}(0) = \int s^2(x)\,dv_x = v$, so folgt

$$\lim_{b\to 0}\bar{J}_{\exp} = \bar{N}(v)\,w(0), \tag{56}$$

also aus (39) und (46)

$$w(0) = \int \left(z(x) - 1/\bar{v}_i\right) dv_x = \frac{\Delta^2 N(v)}{\bar{N}(v)}. \tag{57}$$

Beachtet man, daß in der Flüssigkeitstheorie von ZERNICKE und PRINS (1927) eine Funktion $g(r)\,dv$ auftritt, die als „die Wahrscheinlichkeit, daß sich im Volumelement dv, welches eine Entfernung r vom Mittelpunkt irgendeines bestimmten Moleküls hat, das Zentrum eines anderen Moleküls befindet" bezeichnet ist, wobei „$g(r)$ die mittlere Dichte der Molekülzentren, wenn vorausgesetzt wird, daß ein Molekülzentrum im Ursprung liegt" genannt wird, so liegt es in Hinblick auf (30) nahe, den folgenden Zusammenhang herzustellen*

$$z(x) - P(x-0) = g(r). \tag{58}$$

* Die oben zitierte Definition von $g(r)$ ist nicht ganz deutlich und läßt sich auch auf die Partialstatistik (28) anwenden. Im Gegensatz dazu ist das durch (30) definierte $z(x)$ das Faltungsquadrat einer unbegrenzt großen Punktstruktur [was man auch aus (32) erkennt].

Allerdings ist rechts vereinfachend angenommen, daß die Gesamtstatistik $z(x)$ kugelsymmetrisch ist, also nur von $r = |x|$ abhängt. Die bei ZERNICKE und PRINS auftretende Funktion $g_0(r)$ ist dann nichts weiter als

$$g_0(r) = z(x) - P(x - 0) - 1/\bar{v}_i. \tag{59}$$

Führt man mit ZERNICKE und PRINS noch das Integral ein

$$G = \int g_0 \, dv_x, \tag{60}$$

so folgt aus (57) bis (60) das bekannte Theorem von ZERNICKE und PRINS*

$$1 + G = \frac{\Delta^2 N}{\bar{N}}. \tag{61}$$

Diese Größe wurde schon früher von ORNSTEIN und ZERNICKE (1914) aus Überlegungen über die statistische Mechanik von Flüssigkeiten abgeleitet** und mit der Kompressibilität $\varkappa$ einer Flüssigkeit in Verbindung gebracht:

$$1 + G = \varkappa; \quad \varkappa = -\frac{RT}{v^2}\frac{\partial v}{\partial p}. \tag{62}$$

Während in den Gln. (58) bis (61) Übereinstimmung mit der vorliegenden Untersuchung herrscht, ist zu (62) zu bemerken, daß alle eingefrorenen Strukturen wie Gläser, Hochpolymere usw. dieser Relation nicht gehorchen. Auch die Modellstruktur von Fig. 1 zeigt eine merkliche Kleinwinkelstreuung, obwohl ihre Kompressibilität gewiß vernachlässigbar klein ist. (61) ist also allgemeingültig*, nicht aber (62).

Auch mit der Theorie des idealen Parakristalls läßt sich ein vollständiger Zusammenhang herstellen:

Nun ist die Gesamtstatistik $z(x)$ allerdings nicht mehr kugelsymmetrisch, aber nur für jeweils einen parakristallinen Gitterbereich definiert. Dann entartet das durch (36) definierte $Z(b)$ in den parakristallinen Gitterfaktor Z^{1/v_r}***

$$Z^{1/v_r}(b) = \frac{1}{\bar{v}_r} P(b - 0) + w_r(b); \tag{63}$$

$$w_r(b) = \prod_{k=1}^{3} \mathfrak{Re} \frac{1 + F_k}{1 - F_k}; \quad F_k(b) = H_k(x). \tag{64}$$

---

* Wenn dieser Ausdruck allerdings ein Maß für die beobachtete Kleinwinkelstreuung sein soll, hat man entsprechend (47) die Größen $\Delta^2 N$ und $\bar{N}$ nicht auf das Systemvolumen v, sondern nur auf das Volumen v_a der Meßbereichfunktion $f_a(x)$ anzuwenden.

** Lediglich wird dort statt g_0 nur g geschrieben und (61) mit der beobachtbaren Opaleszenz einer Substanz in Verbindung gebracht.

*** In früheren Publikationen [z. B. R. HOSEMANN (1950a, b; 1951), HOSEMANN und BAGCHI (1952b)] ist versehentlich der erste Summand rechts in (63) vergessen worden. Doch wurde der von ihm erzeugte Reflex (000) bei der weiteren Diskussion der Streuformel (54) dann richtig implizite eingesetzt.

Dabei ist $H_k(x)$ die Abstandsstatistik zwischen zwei durch eine parakristalline Zellenkante verbundene Nachbarteilchen. $w_r(b)$ zeigt nun bei $b=0$ einen etwas komplizierten Verlauf derart, daß neben einem diffusen Untergrund je drei Stäbchen- und Scheibchenfunktionen mit dem Charakter zwei- bzw. eindimensionaler Punktfunktionen auftreten. Aus (41) und (54) gewinnt man nun in etwas schwieriger Rechnung*

$$\lim_{b\to 0} \bar{J}_s = \bar{N}_r \, \Delta^2 N_i + \bar{N}_i^2 \frac{v}{\bar{v}_r} \left(\frac{\Delta v_r}{\bar{v}_r}\right)^2. \tag{65}$$

Da im parakristallinen Gitter die Volumina v_r benachbarter Gitterzellen statistisch unabhängig voneinander schwanken, so kann man hier (52) einsetzen und erhält damit die schon in (51) gegebene Beziehung, die auch in Tabelle 1 aufgenommen ist. (57) schließlich entartet in**

$$\int \left(z - \frac{1}{\bar{v}_r}\right) dv_x = \left(\frac{\Delta v_r}{\bar{v}_r}\right)^2. \tag{66}$$

Es ist damit der vollständige Zusammenschluß der konventionalen Flüssigkeitstheorie mit derjenigen des idealen Parakristalls hergestellt. Während erstere aber über viele parakristalline Gitterbereiche mittelt und dadurch mancherlei feinere Strukturaussagen vernachlässigt, verlangt letztere, daß man auch die Gitterbereiche als Überpartikel auffaßt und zu einem Übergitter zusammensetzt [vgl. z. B. HOSEMANN (1952)].

Wir danken Herrn Prof. M. v. LAUE für verschiedene wichtige Hinweise, Herrn Dr. V. GEROLD für einige wertvolle Bemerkungen und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Gewährung einer Sachbeihilfe.

Literatur

BRAGG, W. L., u. J. WEST: Phil. Mag. **10**, 823 (1930). — DEBYE, P., u. H. MENKE: Ergebn. techn. Röntgenkde. **2**, 1 (1931). — DEBYE, P.: Ann. Phys. **46**, 809 (1915). — EHRENFEST, P.: Proc. Amst. **17**, 1184 (1915). — EWALD, P. P.: Phys. Z. **14**, 465 (1913). — Proc. Phys. Soc. Lond. **52**, 167 (1940). — GUINIER, A.: Thèsés Ser. A Nr. 1854 u. 2721. 1939. — GUINIER, A., and G. FOURNET: Small angle scattering of X-rays. New York u. London: John Willey & Sons 1956. — HOSEMANN, R.: Z. Physik **113**, 751 (1939a); **114**, 133 (1939b). — Z. Physik **128**, 1 (1950a); **128**, 465 (1950b). — Kolloid-Z. **117**, 13 (1950c). — Ergebn. exakt. Naturw. **24**, 142 (1951). — Zur Struktur und Materie der Festkörper, S. 127. Berlin: Springer 1952. — HOSEMANN, R., u. S. N. BAGCHI: Acta crystallogr. **5**, 749 (1952a); **5**, 612 (1952b). — Acta crystallogr. **6**, 318 (1953a). — Z. Physik **135**, 50 (1953b). —

* Der Beweis von (65) wird an anderer Stelle ausführlich gebracht, wobei Einzelheiten der Funktionenalgebra [vgl. HOSEMANN und BAGCHI (1953b, 1954c)] zu Hilfe genommen werden müssen. Der bisher noch nicht eingehend diskutierte Verlauf von $w_r(b)$ nahe $b=0$ liefert interessante Einblicke in die Kleinwinkelstreuung parakristalliner Strukturen.

** An anderer Stelle [z. B. HOSEMANN (1951, 1952)] wurde in (66) rechts fälschlicherweise der Wert Null eingesetzt. Hierdurch ging der Zusammenhang mit der Theorie von ZERNICKE-PRINS verloren.

Nature, Lond. **171**, 785 (1953c). — Acta crystallogr. **7**, 237 (1954a). — HOSEMANN, R., u. D. JOERCHEL: Z. Physik **138**, 209 (1954b). — HOSEMANN, R., u. S. N. BAGCHI: Z. Physik **137**, 1 (1954c). — Z. Physik **142**, 347 (1955). — HOSEMANN, R.: Naturwiss. **19**, 440 (1954d). — KRATKY, O.: Z. Elektrochem. **46**, 550 (1940). — LAUE, M. v.: Jb. Radioakt. u. Elektronik **11**, 308 (1914). — Wellenoptik in Bd. 5, Teil 3, S. 391 der Enzyklopädie der mathematischen Wissenschaften 1915. — Röntgenstrahlinterferenzen, 2. Aufl. Leipzig 1948. — LAUE, M. v., W. FRIEDRICH u. P. KNIPPING: Ann. Phys. **41**, 371 (1913). — MISES, R. v.: Phys. Z. **21**, 225 (1920). — ORNSTEIN, L. S., u. F. ZERNICKE: Amst. Proc. **17**, 793 (1914). — PLANCHEREL, M.: Ann. Phys. (4) **42**, 1061 (1913). — RAYLEIGH, LORD: Phil. Mag. **10**, 73 (1880). — RICHTER, H.: Z. angew. Phys. (1956) (im Druck). — RILEY, D. F.: Proc. Conf. Ultrafine Struct. of coals S. 232, 1944. — ROSENTHAL, A.: Ann. Phys. (4) **42**, 796 (1913). — ROWLAND, H. A.: Phil. Mag. **35**, 397 (1893). — ROESS, L. C., and C. G. SHULL: J. Appl. Phys. **18**, 308 (1947). — SAYRE, J.: The FOURIER transform in X-ray-crystal analysis. — Compusting methods and the phase problem in X-ray crystal-analysis. R. PEPINSKY, State College, Pennsylvania, Graphic Arts Center. 1952. — SCHAEFER, CL.: Einführung in die theoretische Physik, Bd. 2, S. 500. 1944. — ZERNICKE, F., u. J. A. PRINS: Z. Physik **41**, 184 (1927).

Zeitschrift für Physik, Bd. 146, S. 372—388 (1956)

Aus dem Institut für theoretische Physik der Universität München

Wechselwirkung eines nichtrelativistischen Teilchens mit einem skalaren Feld für mittelstarke Kopplung. II *

Von

GERHARD HÖHLER

(Eingegangen am 19. Juli 1956)

Die im ersten Teil der Arbeit angegebenen Linearkombinationen aus PEKARschen Produktzuständen und die daraus hervorgehenden Variationsansätze werden weiter untersucht. Insbesondere wird eine Entwicklung der Energie des Grundzustandes nach fallenden und nach steigenden Potenzen der Kopplungsstärke durchgeführt. Für die Masse des Polarons bei starker Kopplung ergibt sich in der Ordnung g^8 die Hälfte des PEKARschen Wertes und in der Ordnung g^4 eine Korrektur, die bei $g^2 = 9$ schon beträchtliche Werte annimmt. — Ferner wird gezeigt, daß bei dem besten aus Linearkombinationen gewonnenen Variationssatz die Energie schon bei schwacher Kopplung tiefer liegt als bei LEE, LOW und PINES. Die früher vermutete Singularität ist also nicht vorhanden.

1. Einleitung

Im ersten Teil dieser Arbeit[1] haben wir zur Bestimmung des Grundzustandes und der Masse des Polarons den Variationsansatz

$$\Phi = \int G(\mathfrak{R})\, e^{\sum_{\mathfrak{k}} F(\mathfrak{k},\mathfrak{R})\, b_{\mathfrak{k}}^{+}}\, d\mathfrak{R}\, \Phi_0 \tag{1.1}$$

vorgeschlagen. Er ist so gewählt, daß bei der Berechnung des Erwartungswertes des HAMILTON-Operators keine Umordnungsschwierigkeiten auftreten, sondern lediglich Integrale auszuwerten sind. Natürlich kann man nicht die besten Funktionen F und G bestimmen, vielmehr muß man sich auf spezielle Ansätze mit wenigen Variationsparametern beschränken. Es kommt darauf an, einen Ansatz zu finden, der für alle Kopplungsstärken gute Ergebnisse liefert.

In einer früheren Arbeit[2] haben wir angegeben, wie man bei schwacher Kopplung Bedingungen für die Funktionen F und G gewinnen kann. Hier suchen wir auf anderem Wege Hinweise darauf, wie die Funktionen bei starker Kopplung aussehen müssen.

---

* Auszug aus der Habilitationsschrift des Verfassers. München 1956.

[1] HÖHLER, G.: Z. Physik **140**, 192 (1955). Als I zitiert. Dort weitere Zitate. Siehe auch den Bericht von H. HAKEN, Halbleiterprobleme II, Herausg. W. SCHOTTKY. Braunschweig 1955. Den Operator $\mathfrak{W}$ aus I bezeichnen wir hier mit $\mathfrak{W}$, die Zahl $\mathfrak{W}'$ mit $\mathfrak{W}$.

[2] HÖHLER, G.: Nuovo Cim. **2**, 691 (1955), als A zitiert.

Wir gehen von Linearkombinationen des besten PEKARschen Produktansatzes aus und entwickeln den Erwartungswert der Energie in diesem Zustand nach fallenden Potenzen der Kopplungsstärke. Da wir uns nicht wie in I auf $\mathfrak{W}=0$ beschränken, finden wir dabei zugleich einen Ausdruck für die Masse des Polarons. Dann untersuchen wir die Verbesserung durch Variationsparameter, die nicht die Funktionsform sondern nur den Maßstab ändern. — Für schwache Kopplung entwickeln wir nach steigenden Potenzen von g und weisen nach, daß die ursprünglich vermutete Singularität nur einen ganz speziellen Fall betrifft, nicht aber den besten Ansatz des Typs (I, 10.4). Dieser ist schon für beliebig kleine g besser als der Ansatz von LLP.

2. PEKARs bester Produktansatz

Wir beginnen mit der Zusammenstellung einiger Ergebnisse, die für PEKARs besten Produktansatz gelten[3,4].

Da die Kopplungskonstante hier nur die Rolle eines Maßstabfaktors spielt, ist es zweckmäßig, auf die folgende Weise zu dimensionslosen Größen überzugehen (Bezeichnungen wie in I):

$$\mathfrak{r} \to \mathfrak{r}/u\,g^2; \quad \mathfrak{k} \to \mathfrak{k}\,u\,g^2; \quad V \to V/u^3 g^6; E \to E\,\hbar\,\omega\,g^4. \tag{2.1}$$

Der HAMILTON-Operator lautet dann

$$H = -\Delta - i\,g^{-2}\sqrt{\frac{4\pi}{V}}\sum_{\mathfrak{k}}{}^{1} \left(b_{\mathfrak{k}}\,e^{i\mathfrak{k}\mathfrak{r}} - b_{\mathfrak{k}}^{+}\,e^{-i\mathfrak{k}\mathfrak{r}}\right) + g^{-4}\sum b_{\mathfrak{k}}^{+}\,b_{\mathfrak{k}}. \tag{2.2}$$

PEKAR macht den Produktansatz $\Psi = \psi(r)\,\Phi$, wobei Φ allein von den Gittervariablen abhängt und bestimmt bei beliebig vorgegebenem $\psi(r)$ und dem zugehörigen besten Φ die Energie (ψ ist reell):

$$E[\psi] = -\int \psi\,\Delta\psi\,d\mathfrak{r} - \frac{2}{\pi}\int_0^\infty \varrho^2\,dk. \tag{2.3}$$

ϱ ist gegeben durch

$$\varrho(k) = \int \psi^2\,e^{-i\mathfrak{k}\mathfrak{r}}\,d\mathfrak{r}. \tag{2.4}$$

Variation von E nach ψ mit der Normierung als Nebenbedingung ergibt die nichtlineare Gleichung

$$-\Delta\psi + V_0(r)\,\psi = \varepsilon\,\psi. \tag{2.5}$$

Wir haben darin als Abkürzung eingeführt:

$$V_0(r) = -\frac{1}{\pi^2}\int \frac{\varrho(k)}{k^2}\,e^{-i\mathfrak{k}\mathfrak{r}}\,d\mathfrak{k} = -2\int \frac{\psi^2(r')}{|\mathfrak{r}-\mathfrak{r}'|}\,d\mathfrak{r}'. \tag{2.6}$$

---

[3] PEKAR, S. I.: Untersuchungen über die Elektronentheorie der Kristalle. Berlin: Akademieverlag 1954.

[4] PEKAR, S. I.: Fortschr. Phys. **1**, 367 (1954), Bericht.

Die normierte Lösung tiefster Energie ε von (2.5) nennen wir $\psi_p(r)$; aus (2.4) folgt dann $\varrho_p(k)$ und der beste Produktansatz lautet (vgl. I)

$$\left.\begin{aligned} \Psi_p^{(0)} &= \psi_p(r)\, \Phi_p^{(0)} \\ \Phi_p^{(0)} &= e^{-\frac{2\pi}{V} g^4 \sum \frac{\varrho_p^2}{k^2}}\, e^{-i\sqrt{\frac{4\pi}{V}}\, g^2 \sum \frac{\varrho_p}{k}\, b_{\mathfrak{k}}^{+}}\, \Phi_0 . \end{aligned}\right\} \tag{2.7}$$

Die zugehörige Energie finden wir durch Einsetzen von ψ_p und ϱ_p in (2.3). Der Ausdruck kann noch vereinfacht werden, wenn wir daran denken, daß E bei *beliebigen* Variationen von $\psi(r)$ sein Minimum mit der Funktion $\psi_p(r)$ annimmt, speziell bei einem Ansatz $\psi_p(r/\beta)$ also bei $\beta = 1$ [5]. Wir stellen durch einen Faktor vor ψ_p die Normierung wieder her, bilden nach (2.4) das zugehörige ϱ_p und setzen in (2.3) ein

$$E(\beta) = -\beta^{-2} \int \psi_p \Delta \psi_p \, d\mathfrak{r} - \beta^{-1} \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \varrho_p^2 \, dk . \tag{2.8}$$

Da für $\beta = 1$ der Ausdruck $dE/d\beta = 0$ werden muß, folgt

$$-2 \int \psi_p \Delta \psi_p \, d\mathfrak{r} = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \varrho_p^2 \, dk . \tag{2.9}$$

Also ist die Energie des Grundzustandes

$$E_p = -\frac{1}{\pi} \int_0^\infty \varrho_p^2 \, dk = \int \psi_p \Delta \psi_p \, d\mathfrak{r} . \tag{2.10}$$

Den Wert ε erhalten wir durch Multiplikation von (2.5) mit ψ_p, Integration über $\mathfrak{r}$ und Anwendung von (2.9)

$$\varepsilon_p = -\frac{3}{\pi} \int_0^\infty \varrho_p^2 \, dk . \tag{2.11}$$

Setzen wir dies in (2.5) ein, so können wir $\Delta\psi_p$ durch ψ_p und ϱ_p ausdrücken

$$\Delta \psi_p(r) = \frac{3}{\pi} \int_0^\infty \varrho_p^2 \, dk \, \psi_p(r) - \frac{1}{\pi^2} \int \frac{\varrho_p}{k^2} e^{-i\mathfrak{k}\mathfrak{r}} \, d\mathfrak{k} \, \psi_p(r) . \tag{2.12}$$

Wir werden diese Relation später benötigen.

Wenn wir den Erwartungswert von H mit (2.7) für die drei Terme des HAMILTON-Operators getrennt berechnen

$$E_p = -\int \psi_p \Delta \psi_p \, d\mathfrak{r} - \frac{4}{\pi} \int_0^\infty \varrho_p^2 \, dk + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \varrho_p^2 \, dk , \tag{2.13}$$

---

[5] Siehe PEKAR, Fußnote 3 auf S. 373.

finden wir mit (2.9) für das Verhältnis der kinetischen Energie des Elektrons zu der der Wechselwirkung und der des Gitters

$$E_{El}:E_W:E_G = 1:(-4):2. \tag{2.14}$$

Mit dem Zustand von LLP erhält man dagegen $1:(-4):1$.

Wir notieren noch eine Näherung für ψ_p und den zugehörigen Wert der Energie des Grundzustandes [„Parabelnäherung" (I, 5.13)]

$$\psi_p(r) \approx \left(\frac{2}{9\pi^2}\right)^{\frac{3}{4}} e^{-r^2/9\pi};\ \varrho_p(k) \approx e^{-9\pi k^2/8};\ E_p \approx -\frac{1}{3\pi} = -0{,}1060. \tag{2.15}$$

3. Erwartungswert des HAMILTON-Operators mit Linearkombinationen des besten Produktzustandes

Jetzt gehen wir wie in (I, 9.3) zu Linearkombinationen von Zuständen (2.7) über

$$\left.\begin{aligned} \Psi_{\mathfrak{W}} &= S\chi;\ \chi = \int e^{i\mathfrak{W}\mathfrak{R}} \psi_p(R)\, \Phi_p^{(\mathfrak{R})}\, d\mathfrak{R} \\ \Phi_p^{(\mathfrak{R})} &= e^{-\frac{2\pi}{V} g^4 \sum \frac{\varrho_p^2}{k^2}}\, e^{-i\sqrt{\frac{4\pi}{V}} g^2 \sum \frac{\varrho_p}{k} e^{-i\mathfrak{k}\mathfrak{R}} b_{\mathfrak{k}}^+}\, \Phi_0 \end{aligned}\right\} \tag{3.1}$$

und bilden den Erwartungswert (I, 11.1)

$$E(\mathfrak{W}) = \frac{(\Psi_{\mathfrak{W}}, H\Psi_{\mathfrak{W}})}{(\Psi_{\mathfrak{W}}, \Psi_{\mathfrak{W}})} = \frac{(\chi, \mathcal{H}\chi)}{(\chi, \chi)}. \tag{3.2}$$

$\mathcal{H}$ lautet in den jetzt benutzten Einheiten

$$\left.\begin{aligned} \mathcal{H} = g^{-4} \sum b_{\mathfrak{k}}^+ b_{\mathfrak{k}} - i\, g^{-2} \sqrt{\frac{4\pi}{V}} \sum \frac{1}{k} (b_{\mathfrak{k}} - b_{\mathfrak{k}}^+) + \\ + W^2 + \sum (\mathfrak{k}^2 - 2\,\mathfrak{k}\,\mathfrak{W})\, b_{\mathfrak{k}}^+ b_{\mathfrak{k}} + \sum (\mathfrak{k}, \mathfrak{k}')\, b_{\mathfrak{k}}^+ b_{\mathfrak{k}'}^+ b_{\mathfrak{k}} b_{\mathfrak{k}'}. \end{aligned}\right\} \tag{3.3}$$

In der ersten Zeile stehen die Anteile des Gitters und der Wechselwirkung, in der zweiten die der kinetischen Energie des Elektrons.

Wir führen die Abkürzungen ($\mathfrak{Z} = \mathfrak{R}'' - \mathfrak{R}'$)

$$l(Z) = \frac{1}{2\pi^2} \int \frac{\varrho_p^2(k)}{k^2} e^{-i\mathfrak{k}\mathfrak{Z}}\, d\mathfrak{k} = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\sin kZ}{kZ}\, \varrho_p^2(k)\, dk, \tag{3.4}$$

$$n(Z) = (\Phi_p^{(\mathfrak{R}')}, \Phi_p^{(\mathfrak{R}'')}) = \exp\{g^4 [l(Z) - l(0)]\} \tag{3.5}$$

ein und erhalten auf dem in (I, 11) beschriebenen Wege für den Zähler von (3.2)

$$\left.\begin{aligned} \iint \psi_p(R')\, \psi_p(R'')\, e^{i\mathfrak{W}\mathfrak{Z}}\, n(Z) \Big\{ l(Z) - \frac{1}{2\pi^2} \int \frac{\varrho_p(k)}{k^2} [e^{i\mathfrak{k}\mathfrak{R}'} + e^{-i\mathfrak{k}\mathfrak{R}''}]\, d\mathfrak{k} + \\ + W^2 - g^4 \Big[\frac{d^2 l}{dZ^2} + \frac{2}{Z} \frac{dl}{dZ} (1 + i(\mathfrak{W}\mathfrak{Z}))\Big] - g^8 \Big(\frac{dl}{dZ}\Big)^2 \Big\}\, d\mathfrak{R}'\, d\mathfrak{R}''. \end{aligned}\right\} \tag{3.6}$$

Zur Umformung der Integrale benutzen wir zunächst die Relation (I, 11.12), entwickeln nach Potenzen von W und brechen nach dem W^2-Glied ab

$$\left.\begin{aligned}&\iint \psi_p(R')\,\psi_p(R'')\,e^{i\mathfrak{W}\mathfrak{Z}}\,h(Z)\,d\mathfrak{R}'\,d\mathfrak{R}''\\&\qquad = 4\pi\int_0^\infty Z^2\,h(Z)\,t(Z)\,dZ - W^2\frac{2\pi}{3}\int_0^\infty Z^4\,h(Z)\,t(Z)\,dZ.\end{aligned}\right\}\tag{3.7}$$

Dabei ist $t(Z)$ gegeben durch

$$\left.\begin{aligned}t(Z) &= (2\pi)^3\int e^{-i\mathfrak{K}\mathfrak{Z}}\,[\tilde{\psi}(K)]^2\,d\mathfrak{K}\\&= 32\pi^4\int \frac{\sin KZ}{KZ}\,[\tilde{\psi}(K)]^2\,K^2\,dK.\end{aligned}\right\}\tag{3.8}$$

Wenn wir $n(Z)$ für h einsetzen, folgt der Nenner von (3.2)

$$N = 4\pi\int_0^\infty Z^2\,e^{g^4[l(Z)-l(0)]}\,t(Z)\,dZ - W^2\frac{2\pi}{3}\int_0^\infty Z^4\,e^{g^4[l(Z)-l(0)]}\,t(Z)\,dZ.\tag{3.9}$$

Für den Erwartungswert des Gitteranteils erhalten wir mit $l(Z)\,n(Z)$ für $h(Z)$

$$\left.\begin{aligned}E_G = \frac{4\pi}{N}&\int_0^\infty Z^2\,e^{g^4[l(Z)-l(0)]}\,l(Z)\,t(Z)\,dZ -\\&- W^2\frac{2\pi}{3N}\int Z^4\,e^{g^4[l(Z)-l(0)]}\,l(Z)\,t(Z)\,dZ.\end{aligned}\right\}\tag{3.10}$$

Bei einem der Summanden des Elektronenanteils reicht (3.7) nicht aus, die Winkelintegration ist aber auch hier ausführbar und man erhält

$$\left.\begin{aligned}E_{\mathrm{El}} = \frac{4\pi}{N}&\int_0^\infty Z^2\,e^{g^4[l(Z)-l(0)]}\left[-g^8\left(\frac{dl}{dZ}\right)^2 - g^4\left(\frac{d^2l}{dZ^2}+\frac{2}{Z}\frac{dl}{dZ}\right)\right]t(Z)\,dZ +\\&+ W^2\left\{1+\frac{2\pi}{3N}\int_0^\infty Z^4\,e^{g^4[l(Z)-l(0)]}\times\right.\\&\left.\times\left[g^8\left(\frac{dl}{dZ}\right)^2 + g^4\left(\frac{d^2l}{dZ^2}+\frac{6}{Z}\frac{dl}{dZ}\right)\right]t(Z)\,dZ\right\}.\end{aligned}\right\}\tag{3.11}$$

Beim Wechselwirkungsterm genügt es, einen der beiden Summanden zu berücksichtigen, der andere bringt noch einmal dasselbe. Die $\mathfrak{k}$-Integration wird ganz nach links herausgezogen. Das übrigbleibende Integral kann ähnlich wie das in (I, 11.9) behandelt werden. Man erhält

$$\left.\begin{aligned}&\iint \psi_p(R')\,\psi_p(R'')\,n(Z)\,e^{i\mathfrak{W}\mathfrak{Z}}\,e^{-i\mathfrak{k}\mathfrak{R}''}\,d\mathfrak{R}'\,d\mathfrak{R}''\\&\qquad = 4\pi\int Z^2\,n(Z)\,s(\mathfrak{k},Z)\,dZ - W^2\frac{2\pi}{3}\int Z^4\,n(Z)\,s(\mathfrak{k},Z)\,dZ.\end{aligned}\right\}\tag{3.12}$$

Dabei ist $s(\mathfrak{k}, Z)$ gegeben durch

$$s(\mathfrak{k}, Z) = (2\pi)^3 \int \tilde{\psi}_p(K)\, \tilde{\psi}_p(|\mathfrak{k} - \mathfrak{K}|)\, \frac{\sin KZ}{KZ}\, d\mathfrak{K} \tag{3.13}$$

und es wird

$$\left.\begin{aligned} E_W = &- \frac{4}{\pi N} \int \frac{\varrho_p}{k^2}\, s(\mathfrak{k}, Z)\, d\mathfrak{k}\, Z^2\, e^{g^4 [l(Z) - l(0)]}\, dZ + \\ &+ W^2 \frac{2}{3\pi N} \int \frac{\varrho_p}{k^2}\, s(\mathfrak{k}, Z)\, d\mathfrak{k}\, Z^4\, e^{g^4 [l(Z) - l(0)]}\, dZ. \end{aligned}\right\} \tag{3.14}$$

Da ψ_p und ϱ_p als bekannt anzusehen sind, können wir $l(Z)$, $t(Z)$, $s(\mathfrak{k}, Z)$ und damit auch den gesuchten Ausdruck

$$E(\mathfrak{W}) = E_G + E_{El} + E_W \tag{3.15}$$

berechnen.

4. Entwicklung für starke Kopplung

Unser Ziel ist es nun, $E(\mathfrak{W})$ nach fallenden Potenzen von g zu entwickeln. (2.1) war so gewählt, daß g nur noch explizit vorkommt. In $l(Z)$, $t(Z)$, $s(\mathfrak{k}, Z)$ ist es nicht mehr enthalten. Wir entwickeln zunächst $l(Z)$ nach steigenden Potenzen von Z:

$$l(Z) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)!} L_n Z^{2n}; \qquad L_n = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} k^{2n}\, \varrho_p^2(k)\, dk. \tag{4.1}$$

Dann wird

$$e^{g^4 [l(Z) - l(0)]} = e^{-\frac{L_1}{3!} Z^2 g^4}\, e^{\frac{L_2}{5!} Z^4 g^4}\, e^{-\frac{L_3}{7!} Z^6 g^4} \cdots . \tag{4.2}$$

Der erste Faktor beschreibt eine GAUSS-Kurve, die etwa bei $Z^2 = 6 g^{-4}/L_1$ abklingt. Der Exponent des nächsten Faktors hat bei diesem Z den bei starker Kopplung sehr kleinen Wert $3 L_2 g^{-4}/10 L_1^2$ und die weiteren Faktoren haben noch viel kleinere Exponenten. Wir können also vom zweiten Faktor an die Exponentialfunktion durch die ersten Terme ihrer Reihenentwicklung ersetzen. Auch die anderen Faktoren in den Integranden werden in Reihen nach steigenden Potenzen von Z entwickelt, weil bei starker Kopplung wegen der abschneidenden Wirkung der GAUSS-Funktion nur ihre Werte für $Z \ll 1$ zu den Integralen beitragen.

Aus (3.8) folgt

$$t(Z) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)!} T_n Z^{2n}; \qquad T_n = (2\pi)^3 \int K^{2n} [\tilde{\psi}(K)]^2\, d\mathfrak{K} \tag{4.3}$$

und aus (3.13)

$$\left.\begin{aligned} \frac{1}{\pi^2} \int \frac{\varrho_p}{k^2}\, s(\mathfrak{k}, Z)\, d\mathfrak{k} &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)!} S_n Z^{2n} \\ S_n &= 8\pi \iint \frac{\varrho_p(k)}{k^2}\, \tilde{\psi}_p(K)\, \tilde{\psi}_p(|\mathfrak{k} - \mathfrak{K}|)\, K^{2n}\, d\mathfrak{k}\, d\mathfrak{K}. \end{aligned}\right\} \tag{4.4}$$

Nun machen wir in (4.3) und (4.4) die FOURIER-Transformation rückgängig

$$\tilde{\psi}(K) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int e^{-i\mathfrak{K}\mathfrak{R}} \psi(R)\, d\mathfrak{R} \tag{4.5}$$

und führen für K^{2n} den Differentialoperator $(-\Delta)^n$ ein

$$T_n = (-1)^n \int \psi_p(R)\, \Delta^n \psi_p(R)\, d\mathfrak{R} \tag{4.6}$$

$$S_n = (-1)^n \int \left\{ \frac{1}{\pi^2} \int \frac{\varrho_p(k)}{k^2} e^{-i\mathfrak{k}\mathfrak{R}} d\mathfrak{k}\, \psi_p(R) \right\} \Delta^n \psi_p(R)\, d\mathfrak{R}. \tag{4.7}$$

Die geschweifte Klammer in (4.7) kann durch den in (2.12) gefundenen Ausdruck umgeformt werden

$$\left.\begin{aligned} S_n &= (-1)^n \int \left\{ \frac{3}{\pi} \int_0^\infty \varrho_p^2\, dk\, \psi_p(R) - \Delta \psi_p(R) \right\} \Delta^n \psi_p(R)\, d\mathfrak{R} \\ &= \frac{3}{2} L_0 T_n + T_{n+1}. \end{aligned}\right\} \tag{4.8}$$

Damit haben S_n auf T_n und T_{n+1} zurückgeführt. Die ersten Koeffizienten lauten

$$T_0 = 1, \quad T_1 = \frac{L_0}{2}, \quad S_0 = 2L_0. \tag{4.9}$$

Die soeben behandelten Reihen für $l(Z)$, $t(Z)$, usw. werden in die Ausdrücke (3.9), (3.10), (3.11), (3.14) für N, E_G, E_{El}, E_W eingesetzt. Es ist zweckmäßig, zu der Integrationsvariablen $X = g^2 Z$ überzugehen, weil dann bloß noch Potenzen von g^{-4} vorkommen und man leicht übersehen kann, welche Terme berücksichtigt werden müssen, wenn die Energie bis zu einer bestimmten Ordnung entwickelt werden soll. Wir gehen zunächst bis zur Ordnung g^{-8} und beschränken uns auf $W = 0$. Aus (3.9) folgt

$$\left.\begin{aligned} N = 4\pi g^{-6} \int_0^\infty e^{-\frac{L_1}{6}X^2} &\left(1 + \frac{L_2}{120} g^{-4} X^4 + \frac{L_2^2}{2 \cdot 120^2} g^{-8} X^8 + \cdots\right) \\ &\left(1 - \frac{L_3}{7!} g^{-8} X^6 + \cdots\right)\left(T_0 - \frac{T_1}{6} g^{-4} X^2 + \frac{T_2}{5!} g^{-8} X^4 - \cdots\right) X^2\, dX. \end{aligned}\right\} \tag{4.10}$$

Mit

$$\int_0^\infty e^{-\frac{L_1}{6}X^2} X^{2n}\, dX = \sqrt{\frac{\pi}{2}} \left(\frac{3}{L_1}\right)^{n+\frac{1}{2}} 1 \cdot 3 \cdot \cdots (2n-1) \tag{4.11}$$

folgt mit $T_0 = 1$:

$$\left.\begin{aligned} N = 4\pi g^{-6} \sqrt{\frac{\pi}{2}} \left(\frac{3}{L_1}\right)^{\frac{3}{2}} \Big\{ 1 &+ \left(\frac{9}{8}\frac{L_2}{L_1^2} - \frac{3}{2}\frac{T_1}{L_1}\right) g^{-4} + \\ &+ \left(\frac{9}{8}\frac{T_2}{L_1^2} - \frac{63}{16}\frac{T_1 L_2}{L_1^3} + \frac{7 \cdot 3^5}{5 \cdot 2^7}\frac{L_2^2}{L_1^4} - \frac{9}{16}\frac{L_3}{L_1^3}\right) g^{-8} \Big\}. \end{aligned}\right\} \tag{4.12}$$

Die Berechnung des Gitteranteils erfordert die Auswertung des Integrals

$$\left.\begin{aligned} E_G = \frac{4\pi g^{-6}}{N} \int e^{-\frac{L_1}{6}X^2} \Big(1 + \frac{L_2}{120} g^{-4} X^4 + \frac{L_2^2}{2(5!)^2} g^{-8} X^8 + \cdots\Big) \\ \Big(1 - \frac{L_3}{7!} g^{-8} X^6 + \cdots\Big)\Big(T_0 - \frac{T_1}{6} g^{-4} X^2 + \frac{T_2}{5!} g^{-8} X^4 + \cdots\Big) \\ \Big(L_0 - \frac{L_1}{6} g^{-4} X^2 + \frac{L_2}{5!} g^{-8} X^4 - \cdots\Big) X^2\, dX. \end{aligned}\right\} \tag{4.13}$$

Man erhält

$$\left.\begin{aligned} E_G = \frac{4\pi g^{-6}}{N} \sqrt{\frac{\pi}{2}} \left(\frac{3}{L_1}\right)^{\frac{3}{2}} \Big\{ L_0 + \Big(\frac{9}{8}\frac{L_0 L_2}{L_1^2} - \frac{3}{2}\frac{L_0 T_1}{L_1} - \frac{3}{2}\Big) g^{-4} + \\ + \Big(\frac{9}{8}\frac{L_0 T_2}{L_1^2} - \frac{63}{16}\frac{L_0 L_2 T_1}{L_1^3} + \frac{7\cdot 3^5}{5\cdot 2^7}\frac{L_0 L_2^2}{L_1^4} - \frac{9}{16}\frac{L_0 L_3}{L_1^3} + \\ + \frac{15}{4}\frac{T_1}{L_1} - \frac{45}{16}\frac{L_2}{L_1^2}\Big) g^{-8} \Big\} \end{aligned}\right\} \tag{4.14}$$

und mit (4.12) schließlich

$$E_G = L_0 - \frac{3}{2} g^{-4} - \frac{3}{2L_1}\Big(\frac{3}{4}\frac{L_2}{L_1} - T_1\Big) g^{-8}. \tag{4.15}$$

Der Elektronenanteil unterscheidet sich von (4.13) nur dadurch, daß die letzte Kammer durch

$$\left.\begin{aligned} - g^8 \Big(\frac{dl}{dZ}\Big)^2 - g^4 \Big(\frac{d^2 l}{dZ^2} + \frac{2}{Z}\frac{dl}{dZ}\Big) = \Big(L_1 - \frac{L_1^2}{9} X^2\Big) g^4 + \\ + \Big(\frac{L_1 L_2}{45} X^4 - \frac{L_2}{6} X^2\Big) + \frac{1}{5!}\Big[L_3 X^4 - \Big(\frac{2}{15} L_2^2 + \frac{2}{21} L_1 L_3\Big) X^6\Big] g^{-4} + \\ + \frac{1}{7!}\Big[\Big(\frac{2}{27} L_1 L_4 + \frac{2}{5} L_2 L_3\Big) X^8 - L_4 X^6\Big] g^{-8} + \cdots \end{aligned}\right\} \tag{4.16}$$

zu ersetzen ist. Es folgt nach elementarer, aber etwas langwieriger Rechnung

$$\left.\begin{aligned} E_{El} = T_1 + \frac{3}{2L_1}(T_1^2 - T_2) g^{-4} + \\ + \frac{9}{4L_1^2}\Big(T_1^3 + \frac{T_1^2 L_2}{L_1} - \frac{3}{2} T_1 T_2 - \frac{L_2 T_2}{L_1} + \frac{1}{2} T_3\Big) g^{-8}. \end{aligned}\right\} \tag{4.17}$$

Ebenso findet man für die Wechselwirkungsenergie

$$\left.\begin{aligned} E_W = -\frac{4\pi g^{-6}}{N} \int e^{-\frac{L_1}{6}X^2} \Big(1 + \frac{L_2}{5!} g^{-4} X^4 + \frac{L_2^2}{2(5!)^2} g^{-8} X^8 + \cdots\Big) \\ \Big(1 - \frac{L_3}{7!} g^{-8} X^6 + \cdots\Big)\Big(S_0 - \frac{S_1}{6} g^{-4} X^2 + \frac{S_2}{5!} g^{-8} X^4 - \cdots\Big) X^2\, dX \\ E_W = - S_0 - \frac{3}{2L_1}(S_0 T_1 - S_1) g^{-4} + \\ + \Big(\frac{3}{2L_1}\Big)^2 \Big(- \frac{S_0 T_1 L_2}{L_1} - S_0 T_1^2 + \frac{1}{2} S_0 T_2 + \frac{S_1 L_2}{L_1} + S_1 T_1 - \frac{1}{2} S_2\Big) g^{-8}. \end{aligned}\right\} \tag{4.18}$$

Nun erinnern wir uns an (4.8) und (4.9). Es zeigt sich, daß sich die Beiträge der Wechselwirkung und der kinetischen Energie des Elektrons in den Ordnungen g^{-4} und g^{-8} *genau* gegeneinander wegheben. Somit erhalten wir für die Energie des Grundzustandes (Energieeinheit $g^4 \hbar \omega$)

$$E = -\frac{L_0}{2} - \frac{3}{2} g^{-4} - \frac{3}{2L_1}\left(\frac{3}{4}\frac{L_2}{L_1} - \frac{L_0}{2}\right) g^{-8} \pm \cdots. \tag{4.19}$$

Unser Variationsansatz liefert also im Grenzfall starker Kopplung genau das Ergebnis des PEKARschen Produktansatzes (2.10). Die beiden nächsten Terme kommen allein von der Gitterenergie. Daß der erste genau mit der Korrektur in PEKARS adiabatischer Näherung übereinstimmt[6,7], verdient weitere Untersuchung.

Wir wollen die Werte der Koeffizienten in der Parabelnäherung angeben, um die Größe der g^{-8}-Korrektur abzuschätzen. Es ist

$$\left.\begin{aligned} &L_0 = \frac{2}{3\pi}, \quad L_1 = \frac{4}{27\pi^2}, \quad L_2 = \frac{8}{81\pi^3}, \quad L_n = \frac{2}{3\pi}\left(\frac{2}{9\pi}\right)^n 1\cdot 3 \ldots (2n-1) \\ &T_0 = 1, \quad T_1 = \frac{1}{3\pi}, \quad T_2 = \frac{5}{27\pi^2}, \\ &S_0 = \frac{4}{3\pi}, \quad S_1 = \frac{14}{27\pi^2}. \end{aligned}\right\} \tag{4.2}$$

(4.19) lautet in dieser Näherung

$$\left.\begin{aligned} E &= -\frac{1}{3\pi} - \frac{3}{2} g^{-4} - \frac{27\pi}{16} g^{-8} \cdots \\ &= -0{,}106 - 1{,}5\, g^{-4} - 5{,}3\, g^{-8} \cdots. \end{aligned}\right\} \tag{4.21}$$

Die g^{-8}-Korrektur ist also selbst bei mittelstarker Kopplung noch relativ klein (1% bei $g^2 = 8$).

Die Kompensation des Elektronenanteils durch den Wechselwirkungsanteil beruhte oben auf (2.12), das ja in der Parabelnäherung nicht mehr gilt. Trotzdem heben sich in der Ordnung g^{-4} die Anteile mit $-\frac{3}{4}$ (Elektron) und $+\frac{3}{4}$ (Wechselwirkung) gegeneinander weg und es bleibt wie in der Rechnung mit den besten PEKARschen Funktionen gerade $-\frac{3}{2}$ stehen. In der Ordnung g^{-8} tritt die Kompensation dagegen nicht mehr ein und man erhält ein von (4.21) etwas abweichendes Ergebnis, wenn man von vornherein in der Parabelnäherung rechnet.

An der Formel (4.19) ist vor allem der erste Term bemerkenswert. Wir wissen aus der Untersuchung von BOGOLJUBOW[8] und TJABLIKOW[9]

---

[6] Siehe Fußnote 3 auf S. 373.

[7] Siehe Fußnote 4 auf S. 373.

[8] BOGOLJUBOW, N. N.: Ukrain. mat. Ž. **2**, 3 (1950).

[9] TJABLIKOW, S. W.: Ž. eksper. teor. Fiz. **21**, 377 (1951), deutsche Übersetzung: Abh. Sowj. Phys. 4, 54 (1954).

sowie aus A[10], daß die exakte Lösung bei einer Entwicklung nach fallenden Potenzen von g^4 mit $-L_0/2$ beginnt. Der einfache Spezialfall (3.1) unseres Ansatzes (I, 10.3) reicht also aus, um im ersten Term einer Entwicklung nach fallenden Potenzen von g^4 Übereinstimmung mit der exakten Lösung zu erreichen. FEYNMANS Verfahren[11] ist vorläufig nur in der Parabelnäherung durchführbar und gibt daher an Stelle von $-L_0/2$ nur $-1/3\pi$.

5. Die Masse des Polarons bei starker Kopplung

Zur Berechnung der Masse des Polarons haben wir den Koeffizienten von W^2 in einer Entwicklung von E nach steigenden Potenzen von W^2 zu ermitteln

$$E(\mathfrak{W}) = E + \frac{W^2}{M/m} + \cdots. \tag{5.1}$$

$M(g)$ ist die Masse des Polarons[12], m die effektive Masse des Elektrons im starren Gitterpotential. Nach der in 4. benutzten Methode entwickeln wir den Ausdruck für m/M nach fallenden Potenzen von g^4. Wir gehen dabei bis zur Potenz g^{-12}.

In den Ordnungen g^0 und g^{-4} verschwinden die Koeffizienten von W^2 bei den drei Anteilen (3.15) jeweils für sich. In der Ordnung g^{-8} und g^{-12} kompensieren sich die Beiträge der Wechselwirkung mit denen der kinetischen Energie des Elektrons, so daß genau wie oben in (4.19) nur der Gitterbeitrag übrig bleibt:

$$\frac{m}{M} = \frac{3}{2L_1} g^{-8} + \left(\frac{5\cdot 27}{16}\frac{L_2}{L_1^3} - \frac{3}{2}\frac{L_0}{L_1^2}\right) g^{-12} + \cdots. \tag{5.2}$$

Die Masse des Polarons wird damit

$$\frac{M}{m} = \frac{2}{3} L_1 g^8 - \left(\frac{15}{4}\frac{L_2}{L_1} - \frac{2}{3} L_0\right) g^4 + \cdots. \tag{5.3}$$

In der Parabelnäherung (4.20) folgt

$$\frac{M}{m} = \frac{8}{81\pi^2} g^8 - \frac{37}{18\pi} g^4 = 0{,}0100\, g^8 - 0{,}655\, g^4. \tag{5.4}$$

Während der erste Term in (4.19) genau mit dem Resultat der adiabatischen Methode von BOGOLJUBOW[13] und TJABLIKOW[14] übereinstimmt, ist der erste Term von (5.3) um einen Faktor 2 kleiner als bei diesen

[10] Siehe Fußnote 2 auf S. 372.
[11] FEYNMAN, R. P.: Phys. Rev. **97**, 660 (1955).
[12] Siehe z. B. A, Fußnote 2 auf S. 372.
[13] Siehe Fußnote 8 auf S. 380.
[14] Siehe Fußnote 9 auf S. 380.

Autoren[15]. Es könnte sein, daß eine Verbesserung des Variationsansatzes (3.1) durch eine $\mathfrak{W}$-Abhängigkeit von ϱ zu größeren Werten für die Masse führt.

Die von PEKAR angegebenen hohen Werte für die Masse des Polarons in Alkalihalogeniden (150 bis 400 m)[16] beruhen auf der Annahme, daß der g^4-Term bei Kopplungsstärken $g^2 \approx 8$ nur eine kleine Korrektur liefert. Sein exakter Wert ist zwar bisher nicht bekannt, aber (5.4) führt ebenso wie ein Ergebnis von ALLCOCK[17] für die FEYNMANsche Theorie zu einer sehr großen Korrektur, weist also darauf hin, daß PEKARs Annahme recht bedenklich ist.

Wir geben noch eine Ergänzung zu I an, die im Hinblick auf eine Arbeit von ALLCOCK[17] von Interesse ist. Aus (I, 9.6)

$$E_p = \int E(\mathfrak{W}) \frac{(\Psi_{\mathfrak{W}}, \Psi_{\mathfrak{W}})}{(2\pi)^3 V} d\mathfrak{W} \tag{5.5}$$

und (5.1) folgt

$$(\Psi_p^{(0)}, [H - E(\mathfrak{W})] \Psi_p^{(0)}) = 0; \quad E_p = E + \frac{(\Psi_p^{(0)}, \mathfrak{W}^2 \Psi_p^{(0)})}{M/m} + \cdots. \tag{5.6a, b}$$

Der Zähler des letzten Terms wurde für andere Zwecke schon berechnet [vgl. (I, 8.3) bis (I, 8.4) mit $\eta = -1$]. Mit Berücksichtigung von (2.1) und (2.9) finden wir

$$(\Psi_p^{(0)}, \mathfrak{W}^2 \Psi_p^{(0)}) = L_1 g^4 + \frac{L_0}{2} \tag{5.7}$$

und

$$E_p - E = \frac{L_1 g^4 + \frac{L_0}{2}}{M/m} + \cdots. \tag{5.8}$$

Wenn wir (4.19) und (5.3) einsetzen, ergibt sich, daß die in (5.6b) weggelassenen Terme mit der Ordnung g^{-8} beginnen. Wenn man dies anderweitig zeigen könnte, ergäbe (5.8) auf einfache Weise die Masse in der Ordnung g^8.

---

[15] Ich danke Herrn Dr. T. D. SCHULTZ für den Hinweis auf eine leider weithin unbekannt gebliebene Arbeit von TJABLIKOW [Ž. eksper. teor. Fiz. **25**, 688 (1953)] und Herrn Dr. H. HAKEN für nähere Angaben über den Inhalt. TJABLIKOW hat bereits vor uns zwei Ansätze untersucht, die unserem Spezialfall (I, 10.4) mit (I, 5.13) und mit $\varrho = 1/(1+k^2)$, $\psi = \delta(\mathfrak{r})$ entsprechen. Obwohl seine Methode sich wesentlich von der unseren unterscheidet, erhält er beim ersten Ansatz als Masse ebenfalls die Hälfte des PEKARschen Wertes in der Parabelnäherung. Ein Fehler in der langwierigen Rechnung liegt also offensichtlich nicht vor.

[16] Siehe Fußnote 4.

[17] ALLCOCK, G. R.: Preprint eines E.R.A. Reports. $M/m = 0{,}0200\, g^8 - 1{,}01\, g^4$. Ich danke Herrn Dr. ALLCOCK für briefliche Diskussionen. — (5.6a) steht in enger Beziehung zu Überlegungen von T. D. SCHULTZ, Quarterly Progress Report **18**, 43 (1955) und **19**, 47 (1956), Solid-State and Molecular Theory Group, MIT, Cambridge, Mass. Ich danke Herrn Dr. SCHULTZ für briefliche Diskussionen.

(5.6) kann auch so gelesen werden[17]: beim Übergang von dem nichtlokalisierten Zustand $\Psi_{\mathfrak{B}}$ zu dem Produktzustand $\Psi_p^{(0)}$ tritt in der Näherung für den Grundzustand eine Energieerhöhung auf, die für starke Kopplung dem Erwartungswert einer „kinetischen Energie" entspricht

$$E_p - E = \left(\Psi_p^{(0)}, \frac{\mathfrak{B}^2}{M/m}\, \Psi_p^{(0)}\right) + \cdots = \frac{3}{2}\, g^{-4} + \cdots. \tag{5.9}$$

In PEKARS „adiabatischer Näherung"[18,19] wird diese Energiedifferenz anders interpretiert. Sie entspricht der Nullpunktsenergie von drei Gitteroszillatoren, die in Translationsfreiheitsgrade übergehen, wenn die Lokalisierung aufgehoben wird.

6. Schwache Kopplung

Bei schwacher Kopplung entwickeln wir nach steigenden Potenzen von g. Der erste Term lautet

$$E = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \varrho_p^2(k) \left[\frac{\tilde{\psi}_p(k)}{\tilde{\psi}_p(0)}\right]^2 dk - \frac{4}{\pi} \int_0^\infty \varrho_p(k)\, \frac{\tilde{\psi}_p(k)}{\tilde{\psi}_p(0)}\, dk \tag{6.1}$$

und ergibt in der Parabelnäherung

$$E = -\frac{2(\sqrt{8}-1)}{\sqrt{3}}\, \frac{L_0}{2} \approx -2{,}7\, \frac{L_0}{2} \text{ (Energieeinheit } g^4 \hbar\omega). \tag{6.2}$$

Unsere Linearkombinationen (3.1) sind also bei jeder Kopplungsstärke besser als der Produktansatz, aber sein grundsätzlicher Mangel ist nicht behoben: $E(g)$ beginnt ebenfalls mit einer andern Potenz als die Entwicklung der exakten Lösung (Störungstheorie mit dem Kopplungsterm als Störung).

7. Variation eines Maßstabfaktors

Bisher hatten wir Linearkombinationen des besten PEKARschen Produktzustandes untersucht. Jetzt machen wir daraus einen Variationsansatz, indem wir einen Maßstabfaktor einfügen. Da ψ_p normiert ist, gilt

$$\psi_p(r) \to \beta^{-\frac{3}{2}}\, \psi_p(r/\beta). \tag{7.1}$$

Wir können auch sagen, daß wir den „Radius" des Polarons nicht mehr von PEKAR übernehmen ($\beta = 1$) sondern für jedes g optimal bestimmen. Es folgt

$$\varrho_p(k) \to \varrho_p(\beta k);\ \tilde{\psi}_p(K) \to \beta^{\frac{3}{2}}\, \tilde{\psi}_p(\beta K) \tag{7.2}$$

sowie

$$L_n \to \beta^{-(2n+1)}\, L_n; \quad T \to \beta^{-2n}\, T_n; \quad S_n \to \beta^{-(2n+1)}\, S_n. \tag{7.3}$$

[18] Siehe Fußnote 3 auf S. 373.
[19] Siehe Fußnote 4 auf S. 373.

Da β für starke Kopplung gegen 1 gehen muß (s. oben), setzen wir an

$$\beta^{-1} = 1 + \beta_1^{-1} g^{-4} + \beta_2^{-1} g^{-8} + \cdots. \tag{7.4}$$

Das beste β_1 ist gegeben durch

$$\beta_1^{-1} = -\frac{3}{2L_0 L_1}(T_1^2 - T_2). \tag{7.5}$$

Die Verbesserung der Energie beginnt erst beim dritten Term

$$\Delta E = -\frac{9}{8L_0 L_1^2}\left(\frac{1}{4}L_0^2 - T_2\right)^2 g^{-8} + \cdots. \tag{7.6}$$

Wir setzen die Parabelnäherung ein

$$\beta_1 = \frac{8}{9\pi}; \quad \Delta E = -\frac{27\pi}{64} g^{-8}. \tag{7.7}$$

Mit (4.21) finden wir als Entwicklung bei starker Kopplung

$$\left.\begin{aligned} E &= -\frac{1}{3\pi} - \frac{3}{2} g^{-4} - \frac{5 \cdot 27\pi}{64} g^{-8} + \cdots \\ &= -0{,}106 - 1{,}5\, g^{-4} - 6{,}6\, g^{-8} + \cdots. \end{aligned}\right\} \tag{7.8}$$

Von größerem Interesse ist die Entwicklung bei schwacher Kopplung. Zu ihrer Diskussion gehen wir zu den Einheiten über, die wir schon in I benutzt haben. An Stelle von (2.1) gilt also von jetzt an

$$\mathfrak{r} \to \mathfrak{r}/u; \quad \mathfrak{p} \to \hbar u \mathfrak{p}; \quad \mathfrak{k} \to \mathfrak{k} u; \quad V \to V/u^3; \quad E \to E \hbar \omega. \tag{7.9}$$

Während in (6.2) die Entwicklung bei schwacher Kopplung noch mit der Potenz g^4 beginnt, können wir nun die aus der Störungstheorie bekannte richtige Potenz g^2 erhalten, indem wir die Entwicklung von β nach steigenden Potenzen von g mit einer Konstanten β_0 anfangen. Dann beginnt die Entwicklung der Energie, wenn wir zur Ausrechnung der Koeffizienten die Parabelnäherung verwenden:

$$E(g) = -g^2 \frac{2}{\sqrt{3\pi}} \left\{ \frac{\sqrt{8} - 1}{\beta_0} - \frac{2}{3\beta_0^3} \right\}. \tag{7.10}$$

Mit dem besten $\beta_0 = \sqrt{2}/\sqrt{\sqrt{8} - 1} \approx 1{,}04$ folgt, wie schon in I angegeben, $E = -0{,}76 g^2 + \cdots$. MÜLLENSIEFEN[20] hat noch den nächsten Term berechnet:

$$E(g) = -0{,}76 g^2 - 0{,}016 g^4 \ldots. \tag{7.11}$$

Die Verbesserung gegenüber (6.2) beruht darauf, daß wir an Stelle des PEKARschen Wertes für den Radius des Polarons den für unsern Ansatz

[20] MÜLLENSIEFEN, A.: Diplomarbeit Göttingen 1955.

besten Wert nehmen, der sich als kleiner[21] erweist und bei schwacher Kopplung gegen eine Konstante statt gegen Unendlich strebt. Die beiden Entwicklungen (7.8) und (7.11) genügen praktisch zur Festlegung des ganzen Verlaufs von $E(g)$ in der Parabelnäherung. In I hatten wir die Kurve durch numerische Integration bestimmt.

Zusammenfassend stellen wir fest, daß die Variation des Maßstabfaktors nur bei schwacher Kopplung eine wesentliche Verbesserung gebracht hat.

8. Variation eines zweiten Maßstabfaktors

Da wir in I bei der Einführung des zweiten Variationsparameters η versäumt hatten, den Zusammenhang mit (I, 8.1) zu erläutern, sei dies kurz nachgeholt[22]. Wie in (I, 9.1) wenden wir auf Ψ_η den Projektionsoperator an

$$\Psi_{\eta\mathfrak{W}} = \int e^{i\mathfrak{W}\mathfrak{R}}\,\psi(|\mathfrak{r}-\mathfrak{R}|)\,\Phi^{(\mathfrak{R}+\eta(\mathfrak{r}-\mathfrak{R}))}\,d\mathfrak{R}. \tag{8.1}$$

Nun ziehen wir wieder $S = e^{i\mathfrak{W}\mathfrak{r}}\,T_G(\mathfrak{r})$ vor und ersetzen $\mathfrak{R}-\mathfrak{r}$ durch $\mathfrak{R}$.

$$\Psi_{\eta\mathfrak{W}} = S\,\chi_\eta; \quad \chi_\eta = \int e^{i\mathfrak{W}\mathfrak{R}}\,\psi(R)\,\Phi^{((1-\eta)\mathfrak{R})}\,d\mathfrak{R}. \tag{8.2}$$

Bis auf die Bezeichnung des Variationsparameters, den wir besser $(1-\eta)$ genannt hätten, haben wir damit (I, 10.5) gewonnen.

Im Hinblick auf Überlegungen von Allcock[23] ist es von Interesse, für starke Kopplung die Verbesserung zu berechnen, welche die Ansätze Ψ_η und $\Psi_{\eta\mathfrak{W}}$ gegenüber dem einfachen Produktansatz ermöglichen. Es wird nur η variiert.

(I, 8.4) ergibt für starke Kopplung als bestes η

$$\eta_m = \frac{L_0}{2L_1}\,g^{-4} + (\,)\,g^{-8}\ldots \tag{8.3}$$

und als Energie des Grundzustandes

$$E = E_p - \frac{1}{4}\frac{L_0^2}{L_1} - (\,)\,g^{-4}\ldots. \tag{8.4}$$

In der Parabelnäherung erhalten wir hieraus

$$\eta_m = \frac{9\pi}{4}\,g^{-4} + \cdots; \qquad E = -\frac{g^4}{3\pi} - \frac{3}{4} + \cdots. \tag{8.5}$$

---

[21] Die mit dem Hamilton-Operator (2.2) gefundenen Ergebnisse können für stark polare Kristalle nur als grobe Näherung angesehen werden, weil schon Pekars Radius des Polarons kaum größer als die Gitterkonstante ist. Untersuchungen mit diesem Hamilton-Operator für mittlere und starke Kopplung sind trotzdem wichtig, weil erst nach der Erledigung dieses Problems ein Weg zur Berücksichtigung der Gitterstruktur gefunden werden kann. Vgl. hierzu zwei weitere Arbeiten von Tjablikow, die ebenfalls sehr wenig bekannt geworden sind [Ž. eksper. teor. Fiz. **23**, 381 (1952); **26**, 545 (1954)].

[22] Vgl. auch Allcock, Fußnote 17 auf S. 382.

[23] Siehe Fußnote 17 auf S. 382.

MÜLLENSIEFEN[20] hat die Rechnung für den Zustand (8.2) ausgeführt. Er fand, daß die Verbesserung gegenüber $\eta = 0$ [bzw. $= 1$ für das in (I, 10.5) benutzte η] erst im g^{-4}-Term beginnt. In der Parabelnäherung gilt

$$\eta_m = \frac{9\pi}{8} g^{-4} + \cdots; \qquad E = -\frac{g^4}{3\pi} - \frac{3}{2} - (\,)\, g^{-4} \ldots . \tag{8.6}$$

Während die Aufhebung der Lokalisierung beim Produktzustand die Energieabsenkung $\frac{3}{2}$ brachte (5.9), beträgt sie bei Ψ_η nur $\frac{3}{4}$. Dieser Wert stimmt mit ALLCOCKS „Lokalisierungsenergie" überein, die mit (7.9) durch

$$\left(\Psi_p^{(0)}, \frac{\mathfrak{W}^2}{M_p/m} \Psi_p^{(0)}\right) = \frac{3}{4} + \frac{3}{8} \frac{L_0}{L_1} g^{-4}; \quad \frac{M_p}{m} = \frac{4 L_1}{3} g^8, \tag{8.7}$$

definiert ist. M_p ist PEKARS Wert für die Masse. Die Übereinstimmung gilt nur in der Parabelnäherung. Vgl. hierzu ALLCOCKS Arbeit[24].

Bisher haben wir nur die Variation von η diskutiert. Wenn der Radius des Polarons auch noch variiert wird, entspricht dies einer unabhängigen Variation der Maßstabfaktoren in ψ_p und ϱ_p. MÜLLENSIEFEN[25] hat die Rechnung in den Grenzfällen schwacher und starker Kopplung durchgeführt. Es ist bemerkenswert, daß das beste η von sehr kleinen Werten bei starker Kopplung nur bis etwa 0,3 bei schwacher Kopplung anwächst. Die Änderung gegenüber (4.19), (7.11) beginnt leider erst im dritten bzw. zweiten Term, während der jeweils vorangehende Term noch verbesserungsbedürftig ist. Wir müssen daher zu allgemeineren Ansätzen übergehen.

9. Die Singularität bei schwacher Kopplung

In I hatten wir den Ansatz (3.1) dadurch verallgemeinert, daß wir an Stelle von ψ_p, ϱ_p beliebige, voneinander unabhängige Funktionen $\psi(r, g)$, $\varrho(k, g)$ wählten. Mit (7.9) erhalten wir ($\varkappa^2 = 4\pi g^2/V$)

$$\left.\begin{aligned} \Psi_{\mathfrak{W}} &= S\chi; \quad \chi = \int e^{i\mathfrak{W}\mathfrak{R}} \psi(R)\, \Phi^{(\mathfrak{R})}\, d\mathfrak{R} \\ \Phi^{(\mathfrak{R})} &= e^{-\frac{\varkappa^2}{2} \sum \frac{\varrho^2}{k^2}}\, e^{-i\varkappa \sum \frac{\varrho}{k} e^{-i\mathfrak{k}\mathfrak{R}} b_{\mathfrak{k}}^{+}}\, \Phi_0 . \end{aligned}\right\} \tag{9.1}$$

In dieser weiteren Klasse von Zuständen sind sicher auch solche enthalten, die den aus der Störungstheorie bekannten richtigen Koeffizienten des ersten Terms der Entwicklung der Energie nach steigenden Potenzen der Kopplung ergeben. Speziell gilt dies für den Ansatz von LLP ($\mathfrak{W} = 0$)

$$\varrho(k) = \frac{1}{1 + k^2}; \quad \psi(r) = (2\pi)^3\, \delta(\mathfrak{r}); \quad \tilde{\psi}(k) \equiv 1, \tag{9.2}$$

---

[24] Siehe Fußnote 17 auf S. 382.
[25] Siehe Fußnote 20 auf S. 384.

denn er führt zu $E(g) = -g^2$. Es entsteht die Frage, ob in (9.1) Zustände enthalten sind, die bei schwacher Kopplung noch besser sind, genauer $E = -g^2 + c_1 g^4 \ldots$ mit negativem c_1 liefern.

Das Verhalten bei schwacher Kopplung läßt sich übersehen, wenn wir nach Zuständen mit 0, 1, 2, ... Quanten entwickeln (vgl. A):

$$\left.\begin{aligned}\chi = (2\pi)^3 \tilde{\psi}(0) \Big\{ 1 - i\varkappa \sum \frac{\varrho(k)}{k} \frac{\tilde{\psi}(k)}{\tilde{\psi}(0)} b_{\mathfrak{k}}^+ - \\ - \frac{\varkappa^2}{2} \sum \frac{\varrho(k_1)}{k_1} \frac{\varrho(k_2)}{k_2} \frac{\tilde{\psi}(|\mathfrak{k}_1 + \mathfrak{k}_2|)}{\tilde{\psi}(0)} b_{\mathfrak{k}_1}^+ b_{\mathfrak{k}_2}^+ + \cdots \Big\} \Phi_0 .\end{aligned}\right\} \tag{9.3}$$

Ein Faktor in χ bzw. $\tilde{\psi}$ hat keinen Einfluß auf den Erwartungswert der Energie. Wir setzen daher $\tilde{\psi}(0) = 1$ und lassen die $(2\pi)^3$ weg.

Nun vergleichen wir mit dem Zustand der Störungstheorie 1. Ordnung

$$\Phi_{St} = \left(1 - i\varkappa \sum \frac{1}{k(1+k^2)} b_{\mathfrak{k}}^+\right) \Phi_0 . \tag{9.4}$$

Wenn die beiden Zustände bis zum Einteilchenterm übereinstimmen

$$\varrho(k)\, \tilde{\psi}(k) = \frac{1}{1+k^2}, \tag{9.5}$$

wird in dem Erwartungswert

$$E(g) = \frac{(\chi, \mathcal{H}\chi)}{(\chi, \chi)} = -c_0 g^2 + c_1 g^4 \cdots \tag{9.6}$$

$c_0 = 1$. Wenn (9.5) speziell durch (9.2) erfüllt wird, so ist $c_1 = 0$. Wir suchen Ansätze mit $c_1 < 0$.

Man könnte die rechte Seite von (9.5) durch Glieder mit g und g^2 ergänzen, ohne c_1 zu ändern. Das Glied mit g gäbe aber einen positiven Beitrag zu c_1 und das Glied mit g^2 gar keinen.

Nun berechnen wir c_1 aus (9.6) und (9.3) und benutzen (9.5), um $\varrho(k)$ durch $\tilde{\psi}(k)$ auszudrücken.

$$\left.\begin{aligned}c_1 = \frac{8\pi^2}{V^2} \sum_{\mathfrak{k}_1, \mathfrak{k}_2} \frac{1}{k_1^2(1+k_1^2)^2 k_2^2(1+k_2^2)^2} \Big\{ (2 + k_1^2 + k_2^2) \left(\frac{\tilde{\psi}(|\mathfrak{k}_1 + \mathfrak{k}_2|)}{\tilde{\psi}(k_1)\, \tilde{\psi}(k_2)} - 1 \right)^2 + \\ + 2(\mathfrak{k}_1, \mathfrak{k}_2) \left(\frac{\tilde{\psi}(|\mathfrak{k}_1 + \mathfrak{k}_2|)}{\tilde{\psi}(k_1)\, \tilde{\psi}(k_2)} \right)^2 \Big\} .\end{aligned}\right\} \tag{9.7}$$

Gesucht sind Funktionen $\tilde{\psi}(k)$, die c_1 negativ machen. Da mit $\tilde{\psi}(k) \equiv 1$ nach (8.2) $c_1 = 0$ wird, setzen wir an

$$\tilde{\psi}(k) = 1 + \lambda \varphi(k) \tag{9.8}$$

und entwickeln c_1 für kleine Werte von λ. Der erste Anteil in (9.7), der ja stets positiv ist, beginnt mit λ^2. Der zweite beginnt jedoch mit λ. c_1 kann also für kleine λ geeigneten Vorzeichens sicher negativ werden.

Damit ist gezeigt, daß die Singularität, die wir in I, S. 213 erwähnten nur den Spezialfall (I, 12.8) betrifft. Der beste Ansatz im Rahmen (9.1) ist dagegen auch schon für schwache Kopplung besser als der von LLP.

Schlußbemerkung

Da wir einige Ergebnisse dieser Arbeit schon in A erwähnt und diskutiert haben und da die nächste Arbeit eng mit der vorliegenden zusammenhängt, verzichten wir an dieser Stelle auf eine weitere Diskussion. Wir merken nur noch an, daß nicht nur genauere Angaben über $M(g)$ und $E(g)$ von Interesse sind, sondern daß es vor allem auch darauf ankommt, relativ einfache Modellvorstellungen für mittelstarke Kopplung zu entwickeln. PEKARS Polaron (Elektron im Potentialtopf) ist nur bei starker Kopplung brauchbar und das von LEE, LOW, PINES und GURARI (Elektron inmitten einer Wolke virtueller Schallquanten) nur bei schwacher Kopplung.

Ich danke Herrn Dipl.-Phys. A. MÜLLENSIEFEN für eine Nachprüfung der Rechnungen und für Diskussionen.

Zeitschrift für Physik, Bd. 146, S. 389—392 (1956)

Aus dem Physikalischen Staatsinstitut Hamburg

Die Bestimmung der für das Trennrohrverfahren charakteristischen Konstanten des SO_2

Von

H. WULLKOPF

Mit 1 Figur im Text

(Eingegangen am 26. Juli 1956)

Im Anschluß an eine Theorie von DAVID[1] wurden mit einem Probetrennrohr die charakteristischen Konstanten für SO_2 bestimmt. Es ergaben sich für den Druck 1 Atm im Trennrohr: Charakteristischer Radius $R_0 = 0{,}25$ cm, charakteristische Trennlänge $L_0 = 870$ cm, charakteristischer Durchsatz $S_0 = 1{,}2$ cm³/Tag, Leistungsverbrauch durch Wärmeleitung $Q_0 = 0{,}58$ W/cm. Mittlerer Thermodiffusionskoeffizient $\alpha \approx 0{,}22 \cdot 10^{-3}$; Turbulenzeinsatz bei $\xi = 1{,}7$. Die Ergebnisse zeigen: Zur Anreicherung auf z. B. 80% ^{34}S brauchte man ein etwa 180 m langes Trennrohr mit 15 kW Heizleistungsbedarf, das nach einem Jahr Anlauf 1,8 cm³/Tag angereichertes Gas liefern könnte.

Für eine Anreicherung der schweren Schwefelisotope nach dem Trennrohrverfahren von CLUSIUS und DICKEL kommt vorzugsweise das SO_2 in Frage. Über solche Versuche am SO_2 ist uns bisher nichts bekannt geworden. Um die Möglichkeit einer praktischen Anwendung des Trennrohrverfahrens auf SO_2 abschätzen zu können, ist die Kenntnis von vier Konstanten notwendig. Legt man die Theorie in der Formulierung von DAVID[1] zugrunde, so lassen sich Trennrohre und deren Leistungsfähigkeit mit einfachen Ähnlichkeitsgesetzen berechnen, wenn der charakteristische Radius R_0 und die charakteristische Länge L_0, ferner der charakteristische Durchsatz S_0 und das Maß für den Energiebedarf pro Längeneinheit Q_0 bekannt sind. Mit Hilfe eines Probetrennrohres lassen sich diese Konstanten und der Thermodiffusionskoeffizient α ermitteln und das Einsetzen der Turbulenz in der Trennrohrströmung abschätzen. Das Resultat solcher Untersuchungen soll hier kurz mitgeteilt werden.

Als Probetrennrohr wurde ein wassergekühltes Glasrohr von 1,16 cm Durchmesser und 350 cm Länge benutzt. Im Trennrohr hing ein Platinheizdraht von 0,04 cm Durchmesser, der in gleichmäßigen Abständen von 30 cm $= 50 R_a$ durch aufgepunktete Drahtkreuze zentriert war. Für einen Dauerbetrieb ist Platin jedoch als Heizdrahtmaterial ungeeignet, weil sich bei höheren Temperaturen der Schwefel langsam in das Platin einlagert und Grobkristallisation hervorruft[2,3]. Molybdän scheint haltbarer

[1] DAVID, E.: Z. Physik **134**, 377 (1953).
[2] DITTERICH, K.: Feinwerktechnik **56**, 5 (1952).
[3] EHRINGER, H.: Metall **15/16**, 596 (1954).

zu sein. Es ist jedoch wegen seiner Härte schlechter zu zentrieren und strahlt stärker ab als Platin. Die Heizdrahttemperatur wurde aus dem elektrischen Widerstand des Heizdrahtes bestimmt, sie betrug bei den hier durchgeführten Messungen 1100° K. Pyrometrische Messungen ergaben jedoch, daß die Temperatur an den Zentrierungskreuzen um 240° und in 1 cm Abstand von diesen noch um 80° niedriger war als zwischen den Kreuzen. Die dem Heizdraht zugeführte Leistung betrug im Mittel 0,73 W/cm.

Das Trennrohr wurde ohne Durchsatz betrieben. Es wurde bei verschiedenen Gasdrucken das Einstellen des Gleichgewichtszustandes abgewartet und dann massenspektrometrisch das Isotopenverhältnis bestimmt. Bei Trennzeiten von jeweils 220 Std war bei der vorliegenden Anlage keine meßbare Abweichung vom Gleichgewicht mehr zu erwarten. Nach dieser Trennzeit ergaben sich für die Gasdrucke p

$$\text{Anreicherungsverhältnisse } q = \frac{c^{64}/c^{66}\,(\text{normal})}{c^{64}/c^{66}\,(\text{angereichert})},$$

p (Torr) . . .	201	249	300	383	493
q	1,055	1,063	1,060	1,050	1,016

Die Anreicherung hat bei etwa 260 Torr ihr Maximum. Die jeweils aus mehreren Messungen gemittelten q dürften auf etwa $\pm 0{,}002$ genau sein.

Bei der rechnerischen Auswertung benötigen wir den dimensionslosen Parameter ξ, das Verhältnis von realer Radiendifferenz $R_a - R_i$ und charakteristischem Radius R_0

$$\xi = (R_a - R_i)/R_0.$$

Es besteht (vgl. z.B. DAVID[1]) ferner zwischen der Trennlänge $L = 350\ \text{cm}/\ln q$, die das Anreicherungsverhältnis $q = e$ bringen würde, ξ und der charakteristischen Trennlänge L_0 die Beziehung $L = L_0\,(\xi^4 + 2\xi^{-2})$ und wegen der Druckabhängigkeiten der Größen L_0 und ξ auch noch die Gleichung

$$\xi_1^6 = 2\,\frac{(p_1/p)^2 - L/L_1}{L/L_1 - (p/p_1)^2} \quad (\text{für kleine } p),$$

wobei mit dem Index 1 die zu einem willkürlich gewählten festen Gasdruck p_1 gehörenden Größen bezeichnet sind.

Hieraus ergibt sich die Möglichkeit, alle Probetrennungen miteinander zu vergleichen.

Mit

$$X = (p/p_1)^2/L; \qquad Y = (p_1/p)^2/L$$

und

$$a = -\,\xi_1^6/2; \qquad b = (\xi_1^6 + 2)/2L_1$$

formen sich die beiden vorhergehenden Gleichungen um in die lineare Beziehung

$$Y = aX + b.$$

Die in dieser Beziehung auftretenden Konstanten a und b lassen sich am besten graphisch aus den zu den verschiedenen Drucken p gehörenden experimentell gefundenen Werten von q bzw. L bestimmen. Daß die Messungen sich der Geradengleichung fügen, zeigt, daß bei der gewählten Trennrohrkonstruktion eine parasitäre Zirkulation nicht merkbar in Erscheinung tritt. Die graphische Darstellung macht diesen und andere Fehler, z. B. Turbulenzstörungen, besonders schön durch Abweichungen von der Geraden augenfällig.

Es ergibt sich:

$$a = 65{,}0 \pm 3{,}0; \qquad b = (2{,}91 \pm 0{,}15) \cdot 10^{-3}\,\mathrm{cm}^{-1}.$$

Wenn man die bekannte Druckabhängigkeit der Größen R_0 und L_0 mit $p^{2/3}$ berücksichtigt, errechnet sich aus a, b und $R_a - R_i = 0{,}56$ cm

$$R_0(p) = (0{,}250 \pm 0{,}013) \cdot (760\,\mathrm{Torr}/p)^{2/3}\,\mathrm{cm}$$

$$L_0(p) = (868 \pm 42) \cdot (760\,\mathrm{Torr}/p)^{2/3}\,\mathrm{cm}.$$

Als Parameter sind jetzt noch von dem benutzten Trennrohr das Radienverhältnis und die Heizdrahttemperatur geblieben. Die dem Draht zugeführte Heizleistung von 0,73 W/cm teilt sich in den radiusunabhängigen Wärmeleitungsanteil Q_0 und den radiusproportionalen Abstrahlungsanteil Q_{str} auf.

$$Q_0 = 0{,}58\,\mathrm{W/cm}, \quad Q_{str} = 0{,}15\,\mathrm{W/cm} \qquad (\text{bei Pt und } R_i = 0{,}02\,\mathrm{cm}).$$

Die Größe S_0 ließ sich mit der vorhandenen Anlage nicht messen. Aus der Theorie von Jones und Furry[4] können jedoch α und S_0 unter Benutzung der oben gefundenen Werte angenähert angegeben werden. Es ergibt sich:

$$S_0 \approx 1{,}2\,(760\,\mathrm{Torr}/p)^{2/3}\,\mathrm{cm}^3/\mathrm{Tag}$$

$$\alpha \approx 0{,}22 \cdot 10^{-3}.$$

Das Einsetzen der Turbulenz im Trennrohr beeinträchtigt die Trennwirkung erheblich. Im Gegensatz zu Angaben anderer Autoren[5] zeigten sich gegenüber den laminar zu erwartenden stark verminderte Werte für q im turbulenten Gebiet. Die Grenze wurde aus der sprunghaften Änderung von Q beim Turbulenzeinsatz bestimmt. Es ergab sich für die Turbulenzgrenze ein Wert von $\xi = 1{,}7 \pm 0{,}15$. Der bei David angenommene Wert von 2 ist eindeutig zu groß und muß berichtigt werden.

Um einen Überblick über die Leistungsfähigkeit eines Trennrohres zu bekommen, sollen hier noch aus den gefundenen Konstanten einige Daten hergeleitet werden.

---

[4] Jones, R. Cl., u. W. H. Furry: Rev. Mod. Phys. **18**, 151 (1946).

[5] Donaldson, J., u. W. W. Watson: Phys. Rev. **82**, 909 (1951).

Die Länge l, die ein Trennrohr haben muß, um bei einer vorgegebenen Radiendifferenz, also bei vorgegebenem ξ das Anreicherungsverhältnis q im stationären Fall zu erreichen, beträgt:

$$l = L_0(\xi^4 + 2\xi^{-2}) \ln q.$$

Da man ein Trennrohr mit Durchsatz betreiben möchte, wird bei der Länge l das Anreicherungsverhältnis q nicht erreicht werden, es ist also l eine zu q gehörende Minimallänge. Da bei $\xi = 1{,}7$ schon Turbulenz einsetzt, sind größere Radiendifferenzen nicht angebracht. ξ kleiner als 1 zu wählen, ist unvorteilhaft, weil dann Durchsatz *und* Trennwirkung kleiner werden. In der Fig. 1 sind die zu den ξ gehörenden Minimallängen l als Funktion der im Gleichgewichtsfall am unteren Trennrohrende herrschenden Konzentration des schweren Isotops aufgetragen.

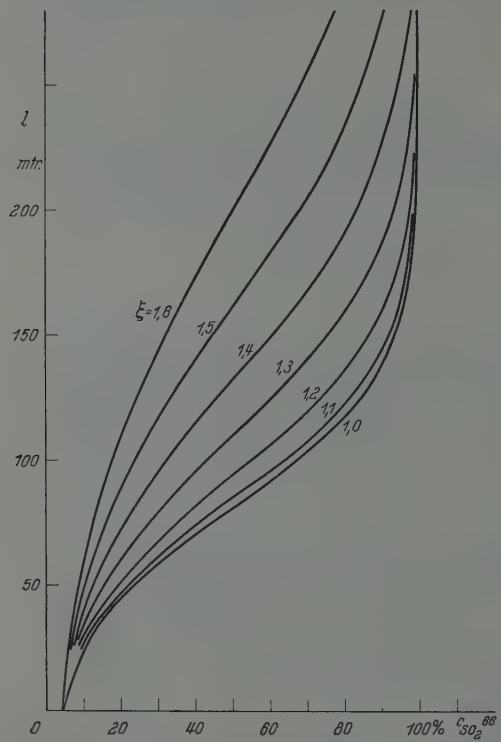


Fig. 1. Minimale Trennrohrlänge l bei vorgegebenem ξ als Funktion der geforderten Endkonzentration des schweren Schwefelisotopes

Eine Überschlagsrechnung, die hier nicht näher erörtert werden soll, liefert für $\xi = 1{,}3$, $l = 180$ m, $c = 80\%$ eine Anlaufzeit von etwa 1,7 Jahren, bei einem Rohr mit gestaffeltem Radius etwa ein Jahr. Ein solches Rohr würde dann 1,2 cm³/Tag (bzw. 1,8 cm³/Tag bei Staffelung) Gas unter Normalbedingungen mit 80% des schweren Isotopes liefern. Im Betrieb verbraucht eine solche Anlage ständig 15 kW für die Drahtheizung.

Herrn Professor Dr. H. Neuert danke ich für die Anregung zu dieser Untersuchung und Herrn Priv.-Doz. Dr. E. David für zahlreiche Ratschläge. Herrn Professor Dr. Wicke, dem Direktor des Instituts für Physikalische Chemie danke ich für die Möglichkeit, die massenspektrometrischen Messungen in seinem Institut durchzuführen.

Zeitschrift für Physik, Bd. 146, S. 393—406 (1956)

Aus dem Lichttechnischen Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe

Xenon-Hochdruckentladungen mit Heliumzusätzen

Von

P. Schulz und H. Strub

Mit 9 Figuren im Text

(Eingegangen am 7. Mai 1956)

Xenon-Hochdruckentladungen haben wegen einer hohen Elektronenbeweglichkeit einen außerordentlich geringen Spannungsgradienten in der positiven Säule. Die hohe Elektronenbeweglichkeit ist zum Teil auf die extrem kleinen Querschnitte der Xenonatome gegenüber Elektronen bei den im Plasma vorkommenden Relativgeschwindigkeiten zurückzuführen. Durch Zusätze von Helium, dessen Atome bei den in Frage kommenden Geschwindigkeiten einen um ein Vielfaches größeren Querschnitt gegen Elektronen haben, kann die Elektronenbeweglichkeit herabgesetzt und damit der Gradient der Säule vergrößert werden. Wegen seiner hohen Anregungs- und Ionisierungsspannung dient das Helium hierbei lediglich als Puffergas, ohne selbst in merklichem Maße angeregt oder ionisiert zu werden. Untersucht wurden Entladungen mit 28 und 39 Atm Xenon-Grundgasfüllung und Zusätzen bis zu 3 Atm Helium. Die Bogenspannung nimmt im untersuchten Bereich bei Heliumzusatz bis zu 17% zu. Die Lichtausbeute ändert sich hierbei nicht trotz einer Zunahme des Wärmeleitungskoeffizienten des Gasgemisches im Vergleich zum reinen Xenon um mehr als 100%. Es tritt eine Vergrößerung des Kanalquerschnittes der Entladungssäule bei gleichzeitiger geringfügiger Temperaturerniedrigung ein.

Xenon-Hochdruckentladungen sind eingehend untersucht worden. Sie haben wegen der überwiegend kontinuierlichen spektralen Verteilung ihrer Strahlung mit einem dem Tageslicht sehr ähnlichen Farbcharakter (Verteilungstemperatur des Kontinuums $\approx 5200°$) verbunden mit einer hohen Lichtausbeute sowie wegen der erreichbaren hohen Leuchtdichten technische Bedeutung erlangt[1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9]. Die Lichtausbeute steigt

[1] Schulz, P.: Reichsber. Physik **1**, 147 (1944). — Ann. Physik **1**, 95, 107 (1947). Z. Naturforsch. **2a**, 583 (1947). — Strahlenther. **88**, 419 (1952).

[2] Aldington, J.N.: Trans. Illum. Engng. Soc. **14**, 19 (1949).

[3] Elenbaas, W.: Philips Res. Rep. **4**, 221 (1949).

[4] Cumming, H.W.: Photographic J. **89**, 58 (1949). — Trans. Illum. Engng. Soc. **16**, 129 (1951). — Light a. Lighting **48**, 158 (1955).

[5] Larché, K.: Lichttechnik **2**, 41 (1950); **7**, 221 (1955). — ETZ **72**, 427 (1951); **74**, 346 (1953). — Z. Physik **132**, 544 (1952); **136**, 74 (1953).

[6] Baum, W.A., u. L. Dunkelmann: J. Opt. Soc. Amer. **40**, 782 (1950).

[7] Thouret, W.: Lichttechnik **2**, 73, 107 (1950). — Thouret, W., u. G.W. Gerung: Illum. Engng. **49**, 520 (1954).

[8] Anderson jr., W.T.: J. Opt. Soc. Amer. **41**, 6 (1951). — J. Soc. Mot. Pict. Telez. Engng. **63**, 96 (1954).

[9] Schirmer, H.: Z. Physik **136**, 87 (1953); **142**, 1 (1955).

stark mit dem spezifischen Leistungsumsatz in der Volumeinheit des Plasmas der positiven Säule an. Ein Nachteil für technische Zwecke ist der geringe Spannungsgradient in der positiven Säule, der zur Erzielung höherer Leistungsumsätze außerordentlich hohe Stromstärken erfordert. Die geringe zur Aufrechterhaltung einer vorgegebenen Stromdichte j benötigte elektrische Feldstärke E ist nach der Leitfähigkeitsgleichung

$$j = \sigma \cdot E = e \cdot n_e \cdot b_e \cdot E \tag{1}$$

(σ elektrische Leitfähigkeit des Plasmas der Säule) bedingt durch einen hohen Wert des Produktes aus der Elektronenkonzentration n_e und der Elektronenbeweglichkeit b_e. Die Trägerdichte n_e ist in der Tat in einer Xenon-Hochdruckentladung für einen vorgegebenen Leistungsumsatz recht hoch, worauf die hohe Ausbeute an kontinuierlicher Strahlung beruht[10]. Doch ist die hohe elektrische Leitfähigkeit in noch größerem Maße eine Folge der sehr hohen Elektronenbeweglichkeiten unter den im Xenon- (ebenso im Krypton- und Argon-) Hochdruckplasma vorliegenden Bedingungen. Bei nicht zu hohen spezifischen Belastungen ist die Beweglichkeit der Elektronen nach der Langevinschen Formel:

$$b_e = 0{,}7 \frac{e\,\lambda_e}{m_e v_e} \tag{2}$$

(v_e mittlere thermische Geschwindigkeit der Elektronen; m_e Elektronenmasse; λ_e mittlere freie Weglänge der Elektronen) in erster Linie durch die elastische Wechselwirkung der Elektronen mit den Xenon-Atomen gegeben. Die in die Beziehung (2) eingehende freie Weglänge der Elektronen:

$$\lambda_e = \frac{1}{N \cdot q} \tag{3}$$

(N Anzahl der Atome in cm^3; q deren Querschnitt gegenüber Elektronen) ist sehr groß, weil bei den im Gasplasma vorliegenden Temperaturen von 6000 bis 8000° die mittlere Geschwindigkeit der Elektronen bei Werten entsprechend einer kinetischen Energie von 1 eV liegt und in diesem Bereich die Querschnitte der Xenon-Atome gegenüber den Elektronen ein ausgeprägtes Minimum besitzen. Diese Tatsache ist den bekannten Kurven der Wirkungsquerschnitte nach Ramsauer zu entnehmen. Wir geben in Fig. 1 zur Illustration die Ramsauer-Kurven für Xenon, Krypton und Argon in Abhängigkeit von der relativen kinetischen Energie wieder. In der Nähe der Minima sind die Atomquerschnitte der oben genannten Edelgase ganz beträchtlich geringer als die aller anderen Gase oder verdampfbaren Metalle. Zum Beispiel übertrifft der Atomquerschnitt des Quecksilbers im fraglichen Bereich diejenigen von Xenon,

[10] Siehe Fußnote 1 auf S. 393.

Krypton oder Argon um mehr als zwei Größenordnungen. Genau genommen ist nicht dieser Wirkungsquerschnitt nach RAMSAUER für die Elektronenbeweglichkeit maßgebend, sondern ein Wirkungsquerschnitt für Impulsaustausch. Bei der Ableitung der Beweglichkeitsgleichung (2) wird elastische und isotrope Streuung für die Wechselwirkung zwischen den Atomen und den Elektronen vorausgesetzt. Zwar ist bei den kleinen Geschwindigkeiten der gemessene Wirkungsquerschnitt im wesentlichen durch elastische Streuung bedingt. Jedoch ist die Richtungsverteilung der gestreuten Elektronen keinesfalls isotrop. Die Streuung erfolgt vielmehr unter starker Bevorzugung kleiner Streuwinkel. Das bedeutet, daß der für die elektrische Leitfähigkeit maßgebende effektive Querschnitt geringer ist als der gemessene RAMSAUER-Querschnitt, weil die im elektrischen Feld erworbene Vorzugsrichtung des Elektrons bei jedem Stoß nur zum Teil vernichtet wird. Wegen dieser extrem kleinen Atomquerschnitte spielt in diesen Entladungen die Wechselwirkung der Elektronen mit den positiven Ionen bereits bei relativ kleinen Trägerdichten eine im Vergleich zu Entladungen durch andere Gase bedeutende Rolle[11].

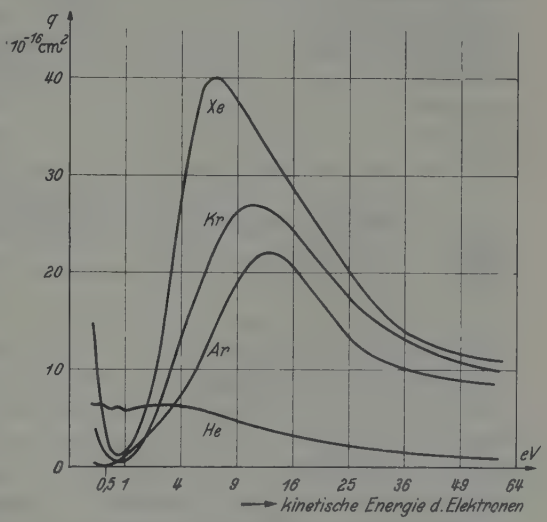


Fig. 1. Querschnitte von Xe-, Kr-, Ar- sowie He-Atomen gegenüber Elektronen in Abhängigkeit von der kinetischen Energie in eV

Eine Möglichkeit zur Verringerung der Elektronenbeweglichkeit und damit zur Erhöhung des Spannungsgradienten der Säule ist die Hinzufügung eines Gases mit großem Atomquerschnitt gegenüber Elektronen bei den im Plasma vorkommenden Relativgeschwindigkeiten. Werden allerdings Gase hierfür gewählt, deren Anregungs- bzw. Ionisierungsspannungen von derselben Größe oder sogar kleiner sind als die des Grundgases, so werden die Eigenschaften des Plasmas grundlegend geändert, da nunmehr das zugefügte Gas Mitträger der elektrischen und optischen Vorgänge ist. Hat das zugefügte Gas mit großem Atomquerschnitt eine im Verhältnis zum Grundgas hohe Anregungs- bzw. Ionisierungsspannung, so nimmt es an den elektrischen und optischen Vorgängen

[11] SCHULZ, P.: Ann. Physik 1, 318 (1947).

unmittelbar keinen Anteil und beeinflußt die Eigenschaften des Plasmas nur insofern, als die elektrische Leitfähigkeit und die Wärmeleitfähigkeit verändert werden.

Von den Gasen besitzen Wasserstoff und Helium im Vergleich zum Xenon hohe Anregungs- und Ionisierungsspannungen sowie große Atomquerschnitte gegenüber Elektronen im Bereich um 1,0 eV. Zur Übersicht sind in Fig. 1 die Querschnitte von Helium-Atomen gegenüber Elektronen mit eingezeichnet. Bei Wasserstoff ist wegen der praktisch völligen Dissoziation im Plasma der Säule der Querschnitt des Wasserstoffatoms zum Vergleich heranzuziehen. Messungen der atomaren Wirkungsquerschnitte in Abhängigkeit von der Relativgeschwindigkeit liegen zwar hier nicht vor. Es ist jedoch zu erwarten, daß der Verlauf der Atomquerschnitte in Abhängigkeit von der Relativgeschwindigkeit für Wasserstoff im fraglichen Bereich kein ausgeprägtes Minimum hat und die Absolutwerte wesentlich höher sind als bei den schweren Edelgasen. Beim Helium sind sowohl Ionisierungsspannung mit 24,5 V und niedrigste Anregungsspannung mit 21,0 V beträchtlich größer als die entsprechenden Werte von Xenon mit 12,1 bzw. 8,3 V, Krypton mit 14,0 bzw. 9,9 V und Argon mit 15,8 bzw. 11,6 V. Für Wasserstoff mit einer Ionisierungsspannung von 13,6 V und einer niedrigsten Anregungsspannung von 10,2 V liegen diese nur über den entsprechenden Werten von Xenon. In Entladungen durch Xenon können demnach sowohl Wasserstoff als auch Helium benutzt werden, um die Elektronenbeweglichkeit herabzusetzen, ohne daß sie selbst in merklichem Maße angeregt oder ionisiert werden. Bei Entladungen in Gemischen von Krypton bzw. Argon mit Wasserstoff werden letztere Atome zu einem merklichen Teil angeregt oder ionisiert. Wir wollen uns hier auf eine Darlegung der Untersuchungen von Entladungen durch Xenon mit Zusätzen von Helium beschränken und über die im Gange befindlichen Untersuchungen mit den weiter angeführten Gasgemischen an anderer Stelle berichten. Das Helium dient als Puffergas zur Abbremsung der Driftgeschwindigkeit der Elektronen[12]. Wegen der höheren Wärmeleitfähigkeit des zugefügten sehr leichten Gases können allerdings unter Umständen zusätzliche Energieverluste durch klassische Wärmeleitung (d.h. Translationswärmeleitung der Atome) die Strahlungsausbeuten herabsetzen. Aufgabe dieser Untersuchung soll es sein, quantitative Aussagen über die Gradienten der positiven Säule von Xenon-Hochdruckentladungen bei Zusätzen von Helium sowie über die Änderungen der Strahlungsausbeute zu gewinnen und ein Bild von den inneren Vorgängen im Plasma zu entwerfen.

Eine schematische Darstellung der verwandten Entladungsröhren ist in Fig. 2 wiedergegeben. Der Bogen brannte in horizontaler Lage in einem

[12] Bauer, A., u. P. Schulz: Z. Physik **146**, 339 (1956).

zylinderförmigen Entladungsrohr Q aus Quarzglas von 13 mm äußerem Durchmesser und etwa 1,5 mm Wandstärke. Die aus Wolfram gefertigten Elektroden hatten einen Durchmesser von 1,5 mm für die Kathode K und 2,4 mm für die Anode A. Der Elektrodenabstand betrug 6,6 bis 6,7 cm. Die Stromzuführungen D durch die Quarzfüße zu den Elektroden waren die üblichen Molybdänbanddurchführungen. In der Röhre befand sich, mit der Anode verbunden, eine Hilfselektrode E, die an der unteren Innenwand des Kolbens bis in die Nähe der Kathode verlief. Der Bogen wurde mit Hilfe eines von RAMERT[13] beschriebenen Hochspannungszündgerätes gezündet. Er brannte zunächst auf der kürzesten Strecke zwischen der Kathode und der Hilfselektrode und wurde sofort nach der Zündung mit Hilfe eines Magneten an der letzteren entlang zur Anode

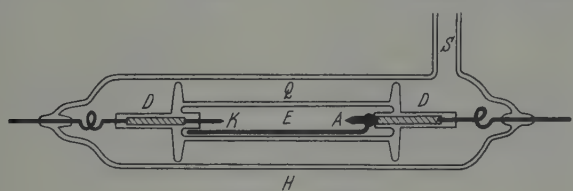


Fig. 2. Entladungsrohr

geführt. Danach wurde zur Stabilisierung des durch den Auftrieb des heißen Bogengases nach oben gedrückten Bogens und zur Vermeidung der dadurch entstehenden übermäßigen thermischen Belastung der oberen Wandung des Quarzrohres das Magnetfeld einer Spule mit Eisenkern transversal zur Bogenachse angebracht, wodurch der Bogen in die Mitte des Entladungsrohres zurückgedrängt wurde und eine geradlinig gestreckte Form annahm. Die Stärke des hierzu benötigten Magnetfeldes beträgt einige Gauß. Ein für Helium und Wasserstoff undurchlässiger Hartglaskolben H von 3,5 cm Durchmesser umgab das eigentliche Entladungsrohr, das an den beiden Enden durch je drei sternförmig angeschmolzene Quarzzapfen im Außenkolben gehalten wurde. Der Außenkolben war durch einen Stutzen S mit einer Pumpanlage verbunden, durch die der Raum zwischen Innen- und Außenkolben evakuiert und mit Helium gefüllt werden konnte.

Das Quarzentladungsrohr Q wurde mit Xenon vom vorgesehenen Druck gefüllt und abgeschlossen. Das Gasgemisch in der Entladungsröhre wurde durch Diffusion des Heliums durch die im Betrieb heiße Quarzwand erhalten. Der gewünschte Heliumpartialdruck wurde im Außenkolben eingestellt. Gleichgewicht der Heliumpartialdrucke im Innen- und Außenkolben stellte sich nach einer Brennzeit von 20 bis 30 Std ein.

[13] RAMERT, H.: ETZ **72**, 604 (1951).

Die elektrische Schaltanordnung ist in Fig. 3 wiedergegeben. Die Anlage wurde an der Hausbatterie mit 240 V betrieben. Der Zweipolschalter S_2 ermöglichte nach Beendigung des Zünd- und Überführungsvorganges des Bogens das Einschalten des stabilisierenden Magnetfeldes (M = Stabilisierungs-Elektromagnet), dessen Stärke durch den Widerstand R_2 regelbar war. Z bedeutet das Hochspannungszündgerät. Das Voltmeter zur Messung der Spannung an der Lampe L darf erst nach erfolgter Zündung der Röhre durch S_3 eingeschaltet werden.

Zur Messung der Lichtstärke wurde durch eine unmittelbar am Außenkolben angebrachte Metallblende ein 3 cm langes Stück der Bogenmitte ausgeblendet. Die Messungen erlaubten damit die Bestimmung

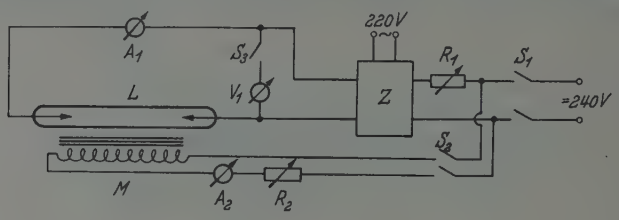


Fig. 3. Schaltanordnung

der Lichtstärke pro cm Länge ohne Beeinträchtigung durch die zuerst in der Nähe der Elektroden einsetzende Schwärzung der Röhren, die von der Verdampfung des Elektrodenmaterials, besonders der Kathode, herrührte. Es zeigte sich bei den Messungen an neuen Lampen, daß die Strahlung der Elektroden sowie der Fallgebiete vor den Elektroden bei diesen langen Bögen nur eine untergeordnete Rolle spielt, da die Lichtstärke des Gesamtbogens sich zu derjenigen des Bogenausschnittes wie die Gesamtbogenlänge zur ausgeblendeten Säulenlänge verhielt.

Die Messungen wurden durchgeführt an zwei Röhren mit verschiedenen Xenon-Grundgasfüllungen. Da der Druck der Grundgasfüllung in den abgeschlossenen Röhren nicht unmittelbar zu bestimmen war, wurde aus einem Vergleich mit Spannungsmessungen an Röhren gleicher Bauart, die mit einer Druckregulierungs- und Meßvorrichtung versehen waren, aus der Brennspannung der Versuchsröhren vor Einführung von Helium auf den Druck der Grundgasfüllung geschlossen. Erfahrungsgemäß variieren die Gradienten zweier Röhren gleicher Bauart bei gleichem Druck und Stromstärke bis zu 10%. Unter Berücksichtigung des hierdurch möglichen maximalen Fehlers wurden die Betriebsdrucke für 3 Amp bei reiner Xenon-Füllung für die Röhre I aus der Gesamtspannung von 113,1 V zu (39 ± 6) Atm, für die Röhre II mit 93,0 V Gesamtspannung zu (28 ± 5) Atm bestimmt. Diese indirekte relativ ungenaue Methode zur Druckbestimmung mußte in Kauf genommen werden, da die ursprünglich beabsichtigte direkte Messung nach Ab-

schluß der ausgedehnten Meßreihen wegen Zerstörung der Röhren infolge Überlastung nicht mehr durchgeführt werden konnte.

Die Lichtstärke wurde mit einem Selen-Photoelement gemessen. Vor Beginn der eigentlichen Versuchsreihen wurde mit der Röhre II eine Eichmessung mit dem Flimmerphotometer auf der Photometerbank durchgeführt. Ausphotometriert wurde gegen ein Glühlampen-Lichtstärkenormal. Die Lichtstärke der Röhre ergab sich mit reiner Xenon-Grundgasfüllung (28 Atm) bei 3 Amp und 93,0 V Gesamtspannung zu 272 cd, was einer Lichtstärke je cm Bogenlänge von 41,2 cd/cm entspricht. Zur Ermittlung des Lichtstromes wurde in der Drehspiegelanordnung nach BECHSTEIN die räumliche Lichtstärkeverteilung und daraus nach ROUSSEAU der Lichtstrom bestimmt. Eine Messung der Lichtstärkeverteilung in einer Ebene durch die Bogenachse ist in Fig. 4 wiedergegeben. Infolge der Abschattung der Strahlung durch die Elektroden und die Lampenenden weicht ab Winkeln von 50 bis 60° gegen die Senkrechte zur Lampenachse die Lichtstärkeindikatrix stark von der des idealen Volumstrahlers, dessen Verteilung ebenso wie die des idealen Oberflächenstrahlers zum Vergleich eingezeichnet ist, ab. Eine geringe Abweichung für kleinere Winkel tritt im Gegensatz zu früheren Messungen an Xenon-Langbogenlampen ohne Außenkolben[14] auf. Bei den in den vorliegenden Versuchen verwandten Röhren ist jedoch zu berücksichtigen, daß Lampenhalterung, Spiegelung und Absorption an Innen- und Außenkolben sowie Stromzuführungen und Elektrodenschatten größere Störungen der Indikatrix verursachen. Die Auswertung der Lichtstärkeindikatrix nach ROUSSEAU ergab einen Lichtstrom von $\Phi = 2880$ lm, was einer Lichtausbeute von $\eta = 10{,}3$ lm/W entspricht. Die Form der Lichtstärkeverteilung ist weitgehend unabhängig von der Belastung der Röhre. Es brauchte deshalb nicht für alle Meßreihen der Lichtstrom aus der Lichtstärkeindikatrix ermittelt werden; sondern es genügte die Bestimmung eines Umrechnungsfaktors von der Licht-

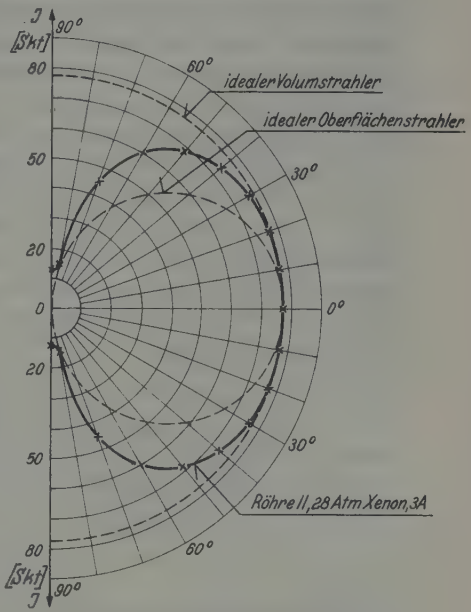


Fig. 4. Lichtstärkeverteilung der Röhre II (28 Atm Xenon-Grundgasfüllung; 3 Amp) in einer Ebene durch die Bogenachse mit der Indikatrix des idealen Volumstrahlers sowie des idealen Oberflächenstrahlers zum Vergleich

[14] SCHULZ, P.: Lichttechnik 5, 194 (1953).

stärke auf den Lichtstrom, um aus den einfacheren Lichtstärkemessungen senkrecht zur Bogenachse unmittelbar auf den Gesamtlichtstrom zu schließen. Aus $\Phi = A J_h$ (Φ Gesamtlichtstrom in lm; J_h Lichtstärke in cd) ergibt sich aus obigen Daten der Umrechnungsfaktor zu $A = 10{,}6$. Der Umrechnungsfaktor liegt zwischen demjenigen für einen idealen Oberflächenstrahler π^2 und dem für einen idealen Volumstrahler 4π. Allgemein erhält man durch diesen Umrechnungsfaktor auch aus dem Wert η' für die Lichtstärke je Watt Leistungsumsatz in der Röhre denjenigen für die Lichtausbeute in Lumen je Watt: $\eta = \Phi/L = A \cdot \eta'$. Wie schon bekannt, steigt die Lichtausbeute in reinen Xenon-Entladungen mit zunehmendem Leistungsumsatz je cm Säulenlänge. In Tabelle 1 sind Lichtstärke und Lichtausbeute je cm Säulenlänge für die Röhre II in Abhängigkeit von der Stromstärke im Bereich von 2,8 bis 4,0 Amp wiedergegeben. Die Abhängigkeit von der Leistung ist praktisch dieselbe, da der Gradient bei Stromstärken von 3 bis 4 Amp ein flaches Minimum durchläuft und sich im Untersuchungsbereich nur ganz wenig ändert. Die Elektrodenverluste sind mit den in einer Arbeit von Bauer und Schulz[15] ermittelten Werten bei der Berechnung der Tabelle berücksichtigt worden.

Tabelle 1. *Lichtstärke je cm Säulenlänge und Lichtausbeute in Abhängigkeit von der Stromstärke bzw. vom Leistungsumsatz je cm Säulenlänge*

Strom Amp	Leistungsumsatz je cm Säulenlänge W/cm	Lichtstärke je cm Säulenlänge cd/cm	Ausbeute η' cd/W	Ausbeute η lm/W
2,8	33,0	36,7	1,11	11,8
3,0	35,4	41,2	1,16	12,3
3,2	37,8	47,0	1,24	13,2
3,4	40,1	52,4	1,31	13,9
4,0	47,2	69,9	1,48	15,7

Zur Bestimmung des Säulengradienten ist zu beachten, daß sich der Gesamtspannungsabfall U an der Röhre additiv zusammensetzt aus der Spannung an der gesamten (gleichmäßig ausgebildeten) Säule $l \cdot E$ (l Länge der gleichmäßig ausgebildeten Säule; E deren Gradient); den Durchführungsverlusten U_D der Stromzuführung (≈ 1 V); dem Anodenfall U_A; dem Kathodenfall U_K sowie dem Spannungsabfall im Kontraktionsgebiet vor der Kathode $s\overline{E}_s$ (s Länge des Kontraktionsgebietes, $\overline{E}_s$ mittlere Feldstärke im Kontraktionsgebiet):

$$U = l \cdot E + U_D + U_A + U_K + s \cdot \overline{E}_s \tag{4}$$

oder unter Berücksichtigung, daß die Feldstärke im Kontraktionsgebiet bei der relativ schwach ausgebildeten Kontraktion etwa das 2,5fache

[15] Bauer, A., u. P. Schulz: Z. Physik **139**, 197 (1954).

des Säulengradienten beträgt ($\overline{E}_s = 2{,}5E$), folgt für den Gradienten:

$$E = \frac{U - U_D - U_A - U_K}{2{,}5\,s + l}, \tag{5}$$

wobei die Länge des Kontraktionsbereichs $s = 0{,}4$ cm bzw. $s = 0{,}3$ cm ist. Der Anodenfall beträgt bei den vorliegenden Röhren rund 1 V[16]. Der Kathodenfall läßt sich der zitierten Arbeit von BAUER und SCHULZ für die verwendete Größe der Elektroden zu 7 V bei 3 Amp und 39 Atm (Röhre I) und zu 8 V bei 3 Amp und 28 Atm (Röhre II) entnehmen. Damit erhält man für die Gradienten der Säule unter Einsetzung der entsprechenden Korrekturen:

Röhre I ($s = 0{,}4$ cm; $l = 6{,}3$ cm; 39 Atm; $U = 113$ V): $E = 14{,}3$ V/cm;
Röhre II ($s = 0{,}3$ cm; $l = 6{,}3$ cm; 28 Atm; $U = 93$ V): $E = 11{,}8$ V/cm.

Die Bestimmung des Gradienten im Bogen mit Xenon — Helium-Füllung kann unter der Annahme erfolgen, daß die Korrekturen, die für die Spannungsverluste in Elektrodennähe anzubringen sind, konstant bleiben. Sollten sich die Elektrodenverluste etwas geändert haben, so macht das auf das Gesamtergebnis wegen ihrer relativ kleinen Werte nur wenig aus.

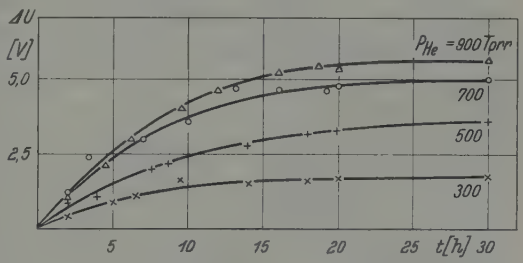


Fig. 5. Zunahme der Gesamtspannung an der Röhre I (Xenondruck 39 Atm; 3 Amp) mit der Brennzeit für verschiedene Heliumdrucke im Außenkolben

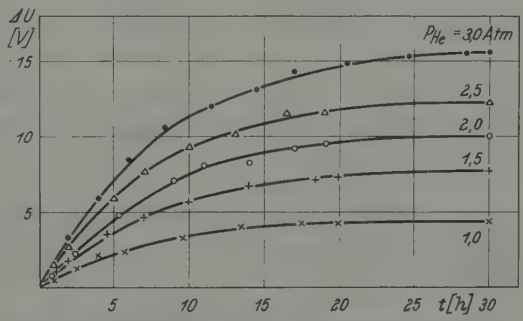


Fig. 6. Zunahme der Gesamtspannung an der Röhre II (Xenondruck 28 Atm; 3 Amp) mit der Brennzeit für verschiedene Heliumdrucke im Außenkolben

Die unmittelbar an den Röhren gemessenen Gesamtspannungen sind in Fig. 5 und 6 wiedergegeben. Die Messungen wurden so durchgeführt, daß im Außenkolben ein bestimmter Heliumdruck eingestellt und die Röhre mit 3 Amp in Betrieb gesetzt wurde. Zu Beginn der Meßreihe brannte also der Bogen in reinem Xenon. Mit der Zunahme des Helium-Partialdruckes während des Eindiffundierungsvorganges stieg die Röhrenspannung allmählich an und näherte sich

[16] Siehe Fußnote 15 auf S. 400.

asymptotisch einem Endwert, der nach etwa 20 bis 30 Std erreicht wurde und Gleichgewicht der Helium-Partialdrucke im Innen- und Außenkolben anzeigte. Die meisten Versuchsreihen wurden nach 20 Std abgebrochen. Wie einige ausführliche auf längere Zeit durchgeführte Versuche zeigten, wächst der Wert für die Spannungserhöhung danach nur noch um 5%. Bei geringeren Heliumzusätzen liegt dieser Wert innerhalb der Meßgenauigkeit. Nach mehr als 30stündiger Brennzeit sind auch bei den höchsten Heliumdrucken keine Spannungserhöhungen mehr nachweisbar gewesen. Zwischen zwei Versuchsreihen mit verschiedenen Drucken wurde der Außenkolben leer gepumpt und die Röhren 20 Std in Betrieb gehalten. Dabei diffundierte das Helium wieder aus dem Entladungsrohr heraus.

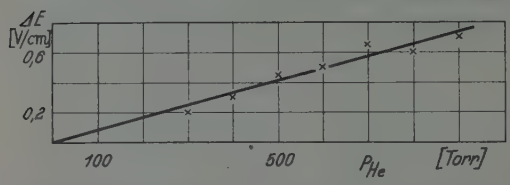


Fig. 7. Gradientenerhöhung bei 3 Amp in Abhängigkeit vom Heliumpartialdruck (Röhre I: 39 Atm Xenon-Grundgasfüllung)

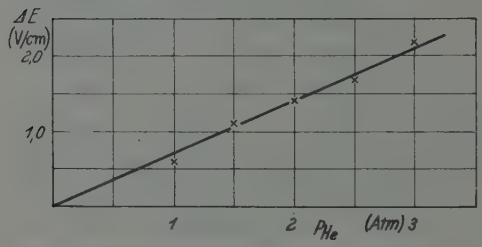


Fig. 8. Gradientenerhöhung bei 3 Amp in Abhängigkeit vom Heliumpartialdruck (Röhre II: 28 Atm Xenon-Grundgasfüllung)

Aus den Endwerten für die Gesamtspannung U wurde unter Berücksichtigung von Gl. (5) die Erhöhung des Gradienten für einen bestimmten Helium-Partialdruck berechnet. Bei Versuchsreihen, die nach 20stündiger Brennzeit abgebrochen wurden, ist der gemessene Endwert um 5% angehoben worden, um der Eindiffundierung einer Restmenge an Helium Rechnung zu tragen. Die Ergebnisse sind in Fig. 7 und 8 wiedergegeben. Der Gradient steigt danach linear mit dem Helium-Partialdruck.

Der zeitliche Anstieg der Lampenspannung bei einem vorgegebenen Heliumdruck im Außenkolben kann in einiger Näherung dargestellt werden durch:

$$\Delta U(t) = \Delta U(p)\left(1 - \exp\left(-t/\tau\right)\right). \tag{6}$$

$\Delta U(p)$ ist der Endwert des Spannungsanstieges für einen vorgegebenen Heliumdruck im Außenkolben. τ ist nur angenähert konstant und hat bei 3 Amp für die Röhre I etwa den Wert 7 Std und für die Röhre II den Wert 7,5 Std. Jedoch nimmt τ jeweils etwas ab gegen Ende eines Eindiffundierungsvorganges, was bedeutet, daß (wohl infolge der Temperaturerhöhung der Quarzwand mit größerem Leistungsumsatz der Säule) die Durchlässigkeit des Quarzkolbens um ein Geringes zunimmt.

Mit dem durch die Gradientenerhöhung bedingten vermehrten Leistungsumsatz in der Säule steigen auch Lichtstärke und Lichtstrom an. In Tabelle 2 sind Lichtstärke sowie Lichtstrom je cm Säulenlänge in Abhängigkeit vom Helium-Partialdruck wiedergegeben. In Spalte 6 ist die Lichtausbeute in lm/W, bezogen auf die in der Säule umgesetzte Leistung, eingetragen. Als zunächst erstaunliches Ergebnis ist daraus zu entnehmen, daß die Lichtausbeute in der Säule überhaupt nicht vom Helium-Partialdruck abhängt.

Tabelle 2. *Lichtstärke J und Lichtstrom Φ je cm Säulenlänge sowie Lichtausbeute η der Säule in Abhängigkeit vom Helium-Partialdruck*

Röhre I: 39 Atm Xenon-Grundgasfüllung; 3 Amp

p_{He} Torr	J cd/cm	ΔJ cd/cm	Φ lm/cm	$\Delta\Phi$ lm/cm	η lm/W
0	58,0	0	615	0	14,3
300	58,7	0,7	622	7	14,3
400	59,4	1,4	630	15	14,4
500	59,6	1,6	632	17	14,3
600	59,8	1,8	634	19	14,3
700	60,4	2,4	640	25	14,3
800	60,2	2,2	637	22	14,3
900	60,4	2,4	640	25	14,2

Röhre II: 28 Atm Xenon-Grundgasfüllung; 3 Amp

p_{He} Atm	J cd/cm	ΔJ cd/cm	Φ lm/cm	$\Delta\Phi$ lm/cm	η lm/W
0	41,2	0	437	0	12,3
1,0	42,4	1,2	449	12	12,1
1,5	44,2	3,0	468	31	12,1
2,0	45,6	4,4	483	46	12,2
2,5	45,8	4,6	486	49	12,0
3,0	47,6	6,4	504	67	12,0

Ergänzend wurde die Halbwertsbreite des Bogens für die Röhre II in Abhängigkeit vom Leistungsumsatz je cm Säulenlänge bzw. vom Helium-Partialdruck gemessen. Da der Bogen bei der Magnetfeldstabilisierung nicht genau zylinderförmig ist, sondern eine ovale Gestalt annimmt (vgl. BAUER und SCHULZ[17]), die noch zudem von der Stärke des stabilisierenden Magnetfeldes abhängt, haben die in Fig. 9 wiedergegebenen Ergebnisse (gemessen in horizontaler Richtung) nur orientierenden Charakter über die eintretenden Änderungen. Man sieht daraus, daß mit steigendem Leistungsumsatz der Bogendurchmesser zunimmt. Der Entladungsquerschnitt steigt dabei ein wenig stärker an als der Leistungsumsatz je cm Säulenlänge, so daß der Leistungsumsatz je Volumeinheit etwas geringer wird.

[17] Siehe Fußnote 12 auf S. 396.

Um wenigstens einen rohen Überblick über die eintretenden Änderungen im Plasma bei Zusatz von Helium zu erhalten, nehmen wir im folgenden an, daß in einem zylinderförmigen Entladungskanal die Temperatur T örtlich konstant und außerhalb dieses Kanals so gering ist, daß dort keine Ladungsträger und angeregten Atome mehr vorhanden sind. Den Durchmesser $2R$ des Entladungskanals setzen wir gleich der gemessenen Halbwertsbreite der Strahldichteverteilung. Bei dieser Betrachtung sehen wir davon ab, daß der Entladungsquerschnitt in Wirklichkeit ellipsen- und nicht genau kreisförmig ist. Es ist klar, daß dieses schon in früheren Untersuchungen verwandte Mittelwertsmodell des Entladungskanals nur einer ersten Orientierung dienen kann. Das Kontinuum fassen wir in Übereinstimmung mit dem Ergebnis älterer Arbeiten[1] als Rekombinationsleuchten auf. Die je cm Säulenlänge als Kontinuum ausgesandte Strahlungsleistung ist dann unter Vernachlässigung der wenig temperaturabhängigen Glieder:

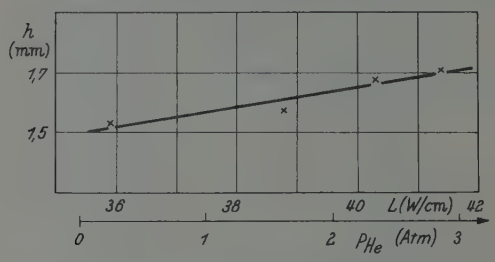


Fig. 9. Halbwertsbreite des Bogens senkrecht zur Säulenachse bei 3 Amp in Abhängigkeit vom Leistungsumsatz je cm Säulenlänge bzw. vom Heliumpartialdruck (Röhre II: 28 Atm Xenon-Grundgasfüllung; horizontale Beobachtung)

$$S_K \sim R^2 N \exp\left(-\frac{e V_i}{k T}\right) \tag{7}$$

(N Anzahl der Xenon-Atome im cm³; V_i effektive Ionisierungsspannung der Xenon-Atome). Das Helium ist wegen seiner hohen Ionisierungsspannung nicht ionisiert und liefert daher keinen Beitrag zur kontinuierlichen Strahlung. Der in dieser Untersuchung gemessene Lichtstrom ist der Strahlungsleistung des Kontinuums proportional, da die sichtbare Strahlung im wesentlichen vom Kontinuum herrührt. Gl. (7) kann also auch geschrieben werden:

$$\Phi \sim R^2 N \exp\left(-\frac{e V_i}{k T}\right). \tag{7a}$$

Wir vergleichen nun die Entladungsparameter in der reinen Xenonentladung bei 28 Atm und in derselben Entladung mit dem höchsten untersuchten Heliumzusatz von 3 Atm. Das Verhältnis der Lichtströme je Volumeinheit des Plasmas im Entladungskanal ist gegeben durch:

$$\frac{\Phi_0}{\Phi_1}\frac{R_1^2}{R_0^2} = \exp\left(-\frac{e V_i}{k}\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_1}\right)\right) \approx \exp\left(\frac{e V_i}{k}\frac{\Delta T}{T_0^2}\right) \tag{8}$$

(Φ_0, Φ_1 Lichtstrom je cm Säulenlänge in der reinen Xenonentladung bzw. in der mit Heliumzusatz; T_0, T_1 die dazugehörigen Temperaturen; $\Delta T = T_0 - T_1$). Mit den in Tabelle 2 und Fig. 9 wiedergegebenen Daten

für die Röhre II ($\Phi_0 = 437$ lm; $2R_0 = 0{,}151$ cm und $\Phi_1 = 504$ lm; $2R_1 = 0{,}172$ cm) ergibt sich:

$$\frac{\Delta T}{T_0} = T_0 \cdot 8{,}7 \cdot 10^{-7}. \tag{9}$$

Bei einer angenommenen Temperatur von rund 6000° im Entladungskanal vermindert sich diese hiernach bei Heliumzusatz um 0,5% und die je Volumeinheit ausgesandte Strahlungsleistung wird geringer.

Das Verhältnis der Elektronenkonzentrationen ergibt sich nach der SAHA-Gleichung, wieder unter Vernachlässigung der wenig temperaturabhängigen Glieder, zu:

$$\frac{n_0}{n_1} = \exp\left(-\frac{e V_i}{2k}\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_1}\right)\right) \approx \exp\left(\frac{e V_i}{2k} \cdot \frac{\Delta T}{T_0^2}\right) \tag{10}$$

oder unter Verwendung der obigen Daten:

$$\frac{n_0}{n_1} = 1{,}06.$$

Die Elektronendichte nimmt also um etwa 6% ab. Die Erhöhung der Strahlungsleistung je cm Säulenlänge beruht auf einer Vergrößerung des Kanalquerschnittes, durch die die Verminderung der spezifischen Strahlungsleistung infolge Temperaturerniedrigung überkompensiert wird.

Aus den berechneten Daten kann die Änderung der Elektronenbeweglichkeit leicht abgeschätzt werden. Aus der Gleichung:

$$i = \pi \cdot R^2 \cdot n_e \cdot b_e \cdot e \cdot E \tag{11}$$

erhält man für das Verhältnis der Elektronenbeweglichkeit mit und ohne Heliumzusatz bei konstanter Stromstärke $i = 3$ Amp:

$$\frac{b_1}{b_0} = \frac{R_0^2 (n_e)_0 E_0}{R_1^2 (n_e)_1 E_1} = 0{,}69. \tag{12}$$

Diese recht erhebliche Änderung der Elektronenbeweglichkeit beruht nach der Beweglichkeitsgleichung (2) praktisch ausschließlich auf einer Änderung der mittleren freien Weglänge der Elektronen, weil bei den geringen Temperaturänderungen die mittlere thermische Geschwindigkeit v_e der Elektronen nahezu unverändert bleibt. Da bei der geringen spezifischen Belastung die Wechselwirkung zwischen Elektronen und positiven Ionen noch unerheblich ist, beruht der Effekt offensichtlich auf der starken elastischen Wechselwirkung zwischen Elektronen und Helium-Atomen. Die freie Weglänge im Xenon—Helium-Gemisch können wir setzen:

$$\lambda_e = \frac{1}{N_{\mathrm{Xe}} \cdot q_{\mathrm{Xe}} + N_{\mathrm{He}} \cdot q_{\mathrm{He}}} \tag{13}$$

(N_{Xe} Anzahl der Xenon-Atome im cm³; N_{He} diejenige der Helium-Atome; q_{Xe} Querschnitt der Xenon-Atome; q_{He} derjenige der Helium-Atome gegenüber Elektronen). Damit wird:

$$\frac{b_0}{b_1} = \frac{(\lambda_e)_{Xe}}{(\lambda_e)_{Xe+He}} = \frac{N_{Xe}\, q_{Xe} + N_{He}\, q_{He}}{N_{Xe} \cdot q_{Xe}} \tag{14}$$

oder

$$\frac{b_0}{b_1} = 1 + \frac{N_{He}}{N_{Xe}} \frac{q_{He}}{q_{Xe}}. \tag{15}$$

Mit

$$\frac{b_1}{b_0} = 0{,}69 \quad \text{für} \quad \frac{N_{He}}{N_{Xe}} = \frac{1}{9{,}5}$$

folgt hieraus:

$$\frac{q_{He}}{q_{Xe}} \approx 4.$$

Der mittlere Atomquerschnitt der Helium-Atome ergibt sich aus dieser Abschätzung also zu etwa dem Vierfachen von demjenigen der Xenon-Atome in recht guter Übereinstimmung mit den in Fig. 1 wiedergegebenen Kurven für die Wirkungsquerschnitte. Ein höherer Grad der Übereinstimmung läßt sich sowohl wegen der vielen gemachten Vereinfachungen in unserer Berechnung als auch wegen der begrenzten Genauigkeit bei der Bestimmung der Wirkungsquerschnitte nicht erwarten.

Die Durchführung der Untersuchungen wurde ermöglicht durch Sachbeihilfen der Deutschen Forschungsgemeinschaft und durch Anfertigung der Versuchsröhren in der Osram-Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung, Augsburg, wofür auch an dieser Stelle unser herzlicher Dank ausgesprochen werden soll.

Zeitschrift für Physik, Bd. 146, S. 407—422 (1956)

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Darmstadt

Zum Einfluß von Randschichten auf die Photoleitung

Von

F. Stöckmann

Mit 1 Figur im Text

(Eingegangen am 5. Juli 1956)

Durch Adsorption von Fremdstoffen können an der Oberfläche von Photoleitern Verarmungsrandschichten entstehen. Solche Schichten haben einen entscheidenden Einfluß auf den Dunkel- und den Photostrom, wenn die Ströme durch diese Schichten hindurchfließen müssen. Es wird allgemein gezeigt, daß auch in diesem Fall für den Photostrom Gesetze vom gleichen Typus gelten, als wenn die Photoleitung ein homogener Volumeneffekt ist, jedoch ergibt sich eine zusätzliche Abhängigkeit vom Dunkelstrom als wesentlichem Parameter. Für die Photoströme im ZnO wird ein spezielles Modell diskutiert, das die experimentell gefundenen Tatsachen zwanglos erklären kann.

§ 1. Die übliche reaktionskinetische Deutung der Photoleitung

Für den Zusammenhang zwischen der Bestrahlungsstärke B, dem Photostrom Δi und dem Dunkelstrom i_0 findet man experimentell sowohl bei Halbleitern wie auch bei Photoleitern, die im Dunkeln praktisch isolieren, oft Potenzgesetze. Man deutet sie durchweg mit Hilfe reaktionskinetischer Überlegungen. Dabei nimmt man an, daß durch die Bestrahlung die Konzentration der freien Ladungsträger geändert wird und der gemessene Strom dieser Konzentration proportional ist. Alle Größen, von denen der Strom sonst noch abhängt, speziell die Trägerbeweglichkeit, die elektrische Feldstärke und die geometrischen Faktoren, werden also als konstant vorausgesetzt. Ist z.B. der lichtelektrische Primärprozeß die Bildung eines freien Elektrons und eines freien Defektelektrons, so ist die Erzeugungsrate freier Ladungsträger der Bestrahlungsstärke proportional, und es gilt für den Anstieg des Stroms zu Beginn der Belichtung

$$(di/dt)_1 \sim (dn/dt)_1 \sim B. \tag{1}$$

($\sim$ bedeutet „proportional".)

Die Gegenreaktion sei eine bimolekulare Rekombination freier Elektronen und Defektelektronen. Ihre Geschwindigkeit ist dem Produkt der Konzentration beider Partner proportional. Die der Elektronen ist $(n_0 + \Delta n)$, worin n_0 die Konzentration freier Elektronen im unbestrahlten

Kristall bezeichnet, die der Defektelektronen ist aus Neutralitätsgründen Δn, also ist $(dn/dt)_2 \sim (n_0 + \Delta n) \cdot \Delta n$ und folglich der Abfall des Stromes am Ende der Belichtung

$$(di/dt)_2 \sim -i_0 \cdot \Delta i, \quad \text{wenn} \quad \Delta i \ll i_0, \tag{2a}$$

$$(di/dt)_2 \sim -\Delta i^2, \quad \text{wenn} \quad \Delta i \gg i_0. \tag{2b}$$

Schließlich folgen aus (1) und (2) für den stationären Zustand mit $(di/dt)_1 = -(di/dt)_2$

$$\Delta i_{\text{stat}} \sim B/i_0, \quad \text{wenn} \quad \Delta i \ll i_0, \tag{3a}$$

$$\Delta i_{\text{stat}} \sim B^{\frac{1}{2}}, \quad \text{wenn} \quad \Delta i \gg i_0. \tag{3b}$$

Potenzgesetze von der Art der Gl. (1) bis (3) sind charakteristische Folgerungen aus reaktionskinetischen Überlegungen, im einzelnen erhält man natürlich aus anderen Modellen auch andere Zusammenhänge. Bei der Deutung von Experimenten muß man umgekehrt vorgehen, nämlich zu den experimentell gefundenen Potenzgesetzen ein passendes reaktionskinetisches Modell suchen. In der Literatur über Photoleiter und Phosphore, bei denen analoge Potenzgesetze für die Strahlungsstärke I gelten, findet man zahlreiche Beispiele für dieses Verfahren.

Die Voraussetzung für seine Anwendbarkeit, daß alle Umrechnungsfaktoren von der Trägerkonzentration auf den Photostrom konstant sind, bedeutet letzten Endes, daß die Photoleitung ein homogener Volumeneffekt ist. Tatsächlich ist diese Voraussetzung aber sicher nicht allgemein erfüllt. Mindestens bei manchen Photoleitern, z.B. beim ZnO und beim PbS, drängt sich immer mehr die Notwendigkeit auf, Randschicht- und Oberflächeneffekte zu berücksichtigen, und auch bei der Phosphoreszenz, speziell bei Fragen der Elektrolumineszenz, findet man manche Hinweise in dieser Richtung. Die vorliegende Mitteilung beschäftigt sich mit der Frage, wie sich solche Randschichten auf die Photoleitung auswirken. Diese Frage ist zwar schon früher unter verschiedenen Gesichtspunkten behandelt worden, z.B. in den zahlreichen Untersuchungen über Photoeffekte in p-n-Übergängen und Sperrschicht-Photoelementen, sowie bei verschiedenen Deutungsvorschlägen für die Photoleitung in PbS. Von diesen Arbeiten unterscheidet sich die vorliegende vor allem durch die Voraussetzung, daß alle zum Photostrom beitragenden freien Ladungsträger nicht nur im Bereich der Randschicht gebildet werden, sondern dort auch rekombinieren sollen *.

* Ähnliche Überlegungen wie hier sind bisher anscheinend nur einmal im Zusammenhang mit der Photoleitung im PbS angestellt worden [1]. Wegen der großen Trägerbeweglichkeit im PbS wurde dort die „Dioden-Theorie" der Sperrschicht zugrunde gelegt, hier dagegen die „Diffusions-Theorie".

[1] Gibson, A.F.: Proc. Phys. Soc. Lond., Ser. B **64**, 603 (1951).

§2. Der Zusammenhang zwischen Photostrom und Raumladung einer Randschicht

Wenn an der Oberfläche relativ gut leitender Kristalle durch adsorbierte Fremdstoffe oder durch den Kontakt mit Nachbarphasen Raumladungsschichten entstehen, und zwar speziell schlecht leitende Verarmungsrandschichten, so wird der Widerstand im wesentlichen durch sie bestimmt, falls der Strom durch diese Randschichten hindurchfließen muß (Fig. 1). In den Zusammenhang zwischen Strom und Konzentration gehen dann die Eigenschaften der Randschicht als zusätzliche Parameter ein. Änderungen der Randschicht infolge lichtelektrischer Prozesse haben dann einen weitaus größeren Einfluß auf den

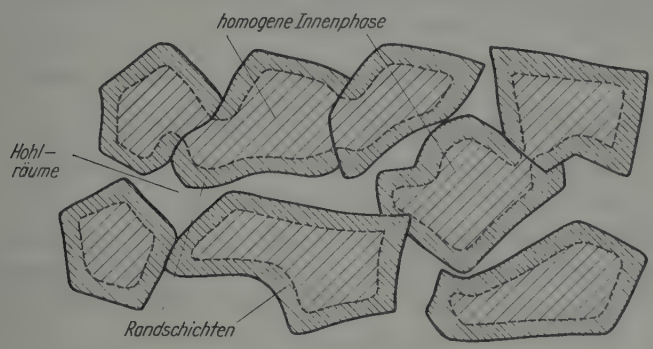


Fig. 1. Randschichten in polikristallinen Halb- und Photoleitern

Strom als die im Innern des Kristalls ablaufenden Prozesse, diese werden darum im folgenden gar nicht weiter beachtet.

An der Oberfläche eines homogenen n-Leiters sei ein Fremdstoff adsorbiert, der Elektronen aus dem Halbleiter bindet, z. B. Sauerstoff. Dann besteht zwischen dem Innern des Halbleiters und seiner Oberfläche ein Potentialunterschied, die Diffusionsspannung V. Also gilt für die Elektronenkonzentration n an der Oberfläche und n_i im Innern die Beziehung $n = n_i \cdot \exp(-eV/kT)$. Weiter werden eine Erschöpfungsrandschicht der Dicke d vorausgesetzt, die praktisch keine freien Elektronen mehr enthält, und ein Halbleiter mit kleiner Trägerbeweglichkeit, so daß die freie Weglänge klein gegen d ist. Dann gilt die SCHOTTKYsche Diffusionstheorie der Sperrschicht. Danach ist der Strom[2] * — mit

[2] SCHOTTKY, W.: Z. Physik **118**, 539 (1940), speziell Gl. (14).

* Der Strom ist dem „Nullwiderstand" R_0 umgekehrt proportional, wenn die an die Sperrschicht gelegte Spannung klein gegen die Diffusionsspannung V ist. Bei polikristallinem Material sind viele Sperrschichten hintereinander geschaltet, darum ist diese Bedingung auch noch erfüllt, wenn die Gesamtspannung groß gegen V ist. Daß $1/R_0$ proportional zu n und V/d ist, ist unmittelbar einleuchtend. Maßgeblich für den Widerstand sind die kleinste überhaupt vorkommende Elektronen-

$eV \gg kT$, andernfalls könnte der Einfluß der Randschicht in erster Näherung überhaupt vernachlässigt werden —

$$i \sim \frac{1}{R_0} \sim n \cdot \frac{V}{d} \sim n_i \cdot e^{-eV/kT} \cdot \frac{V}{d}. \tag{4}$$

Bei einer Erschöpfungsrandschicht und vollständiger Dissoziation der Donatoren ist $n_i \cdot e$ ($e =$ Elementarladung) gleich der Raumladungsdichte in der Randschicht. Dann können V und d auch durch n_i ausgedrückt werden. Zunächst folgt aus der Poissonschen Raumladungsgleichung $V = e n_i d^2/2\varepsilon\varepsilon_0$. Außerdem verlangt die Neutralitätsbedingung, daß die an der Oberfläche gebundene Ladung der gesamten Raumladung in der Randschicht gleich sein muß, also ist $N = n_i \cdot d$ ($N =$ Flächendichte der in der Oberfläche gebundenen Elementarladungen). Damit wird *

$$V = aN^2/n_i, \quad d = N/n_i, \quad V/d = aN, \quad (a = e/2\varepsilon\varepsilon_0). \tag{5}$$

Durch Einsetzen von (5) in (4) erhält man schließlich

$$i \sim n_i \cdot \exp\left(-\frac{e}{2\varepsilon\varepsilon_0 \cdot kT} \cdot \frac{N^2}{n_i}\right) \cdot N. \tag{6}$$

Wenn für die Photoleitung in erster Linie lichtelektrische Prozesse in der Oberfläche maßgebend sind, ist in (6) N die entscheidende veränderliche Größe, während n_i als konstant gelten kann. Dann wird, wieder mit $eV \gg kT$

$$\frac{di}{dt} = -i \cdot \frac{2eV}{kTN} \cdot \frac{dN}{dt} \sim -i \cdot d \cdot \dot{N} \tag{7}$$

und

$$\ln(i/i_0) \sim -d \cdot (N - N_0) = -d\,\Delta N \tag{8}$$

bzw.

$$\Delta i \sim -i_0\, d\,\Delta N \quad \text{für} \quad \Delta i = i - i_0 \ll i_0.$$

Durch diese Gleichungen ist bei überwiegendem Einfluß der Randschicht die einfache Proportionalität $di/dt \sim dn/dt$ des reaktionskinetischen Modells zu ersetzen. Der von der Randschichtspannung herrührende Boltzmann-Faktor ist in Gl. (7) fortgefallen, weil die Stromänderungen auf den Strom selbst bezogen wurden. Aus diesem Grund werden sich

konzentration, d.h. n, und die Schichtdicke δ, in der die Konzentration so klein ist. Bezeichnet $\mathfrak{E}_R = 2V/d$ die Randfeldstärke in der Sperrschicht, so folgt δ aus der Bedingung $\delta\mathfrak{E}_R \approx kT/e$, also $\delta \sim (V/d)^{-1}$ und $1/R_0 \sim n/\delta \sim n \cdot V/d$.

* Elementare Herleitung: die Sperrschicht ist ein Kondensator, in dem die positiven und die negativen Ladungen den mittleren Abstand $d/2$ haben. Die Ladung dieses Kondensators ist $Q = eNF$, die Spannung ist V, also ist die Kapazität

$$C = \frac{Q}{V} = \frac{eNF}{V} = \varepsilon\varepsilon_0 \frac{F}{d/2}.$$

Mit der Neutralitätsbedingung $N = n_i \cdot d$ folgen hieraus unmittelbar die Gl. (5).

auch hier wieder Potenzgesetze für die Photoleitung ergeben, jedoch andere als in § 1, weil der Proportionalitätsfaktor $i \cdot d$ zwischen di/dt und dN/dt selbst noch von i und N abhängt.

Im einzelnen hängt die Form der Gesetze vom Adsorptionsmechanismus ab. In diesem Paragraphen wird zunächst der einfachste Fall diskutiert: Die Störstellenkonzentration im Halbleiter, also n_i, soll fest vorgegeben sein, Änderungen der Dunkelleitfähigkeit durch verschiedene Vorbehandlungen sind eine Folge verschieden großer Oberflächenladungen, die als eingefrorenes Adsorptionsgleichgewicht aufgefaßt werden können. Da i exponentiell von N abhängt, genügen relativ kleine Änderungen von N, um i beträchtlich zu verändern, d.h. N und folglich auch V, d und V/d sind verglichen mit den Änderungen von i praktisch konstant.

Wie im Beispiel des § 1 soll der lichtelektrische Primärprozeß wieder die Bildung eines freien Elektrons und eines freien Defektelektrons sein. Jedoch soll vor der Rekombination das Defektelektron vom Feld der Randschicht an die Oberfläche befördert und dort an geeignete Störstellen gebunden werden. Dadurch wird N kleiner. Die Erzeugungsrate von Defektelektronen und somit $-\dot{N}$ ist proportional zur Bestrahlungsstärke B:

$$\dot{N}_1 \sim -B. \tag{9}$$

Daraus folgt mit (7) für den Stromanstieg wegen $i = i_0$ und $d =$ const.

$$(di/dt)_1 \sim i_0 B\,[\cdot d]. \tag{10}$$

(Mit Rücksicht auf § 3 sind in den Gln. (10) bis (14) in eckigen Klammern die Faktoren d und V angegeben, die hier als Konstante in die Proportionalitätsfaktoren eingehen, die in allgemeineren Fällen aber auch von i abhängen.)

Die Gegenreaktion sei eine Rekombination von freien Elektronen mit den in der Oberfläche gebundenen Defektelektronen. Deren Konzentration ist ΔN, also ist die Rekombinationsgeschwindigkeit

$$\dot{N}_2 \sim -n \cdot \Delta N \sim i \cdot \ln(i/i_0)\ [\cdot V^{-1}], \tag{11}$$

wegen $n \sim i$ [Gl. (4) mit $V/d =$ const]
und $\Delta N \sim -\ln(i/i_0)$ [Gl. (8) mit $d =$ const].

Hiermit folgt aus (7)

$$(di/dt)_2 \sim -i^2 \cdot \ln(i/i_0) \quad [\cdot d/V] \tag{12}$$

$$\sim -i_0 \cdot \Delta i \quad [\cdot d/V] \quad \text{für} \quad \Delta i \ll i_0 \tag{12a}$$

$$\sim -\Delta i^2 \quad [\cdot d/V] \quad \text{für} \quad \Delta i \gg i_0 \tag{12b}$$

weil bei großem Δi die logarithmische Abhängigkeit neben der quadratischen vernachlässigt werden darf.

Für den stationären Zustand erhält man schließlich aus (9) und (11) mit $\dot{N}_1 = -\dot{N}_2$

$$\Delta i_{\text{stat}} \sim B\,[\cdot V] \quad \text{für} \quad \Delta i \ll i_0 \quad \text{und} \quad \Delta i \gg i_0. \tag{13}$$

Die zur Rekombination benötigten Elektronen können aus dem Inneren des Halbleiters nur über den Potentialberg der Randschicht zur Oberfläche gelangen. Darum kann auch dieser Prozeß für den Stromabfall zeitbestimmend sein. Dann ist $\dot{N}_2$ der Häufigkeit proportional, mit der im bestrahlten Kristall zusätzlich Elektronen aus dem Inneren auf den Rand des Potentialberges gelangen. Also ist

$$\dot{N}_2 \sim n_i(e^{-eV/kT} - e^{-eV_0/kT})$$

und nach Gl. (4) mit $V/d = \text{const}$

$$\dot{N}_2 \sim i - i_0 = \Delta i\,[\cdot d/V] \tag{14}$$

sowie

$$(di/dt)_2 \sim i \cdot \Delta i\,[\cdot d^2/V].$$

Aus diesen Werten für $\dot{N}_2$ und $(di/dt)_2$ folgen, weil die zusätzliche Abhängigkeit von d hier (im Gegensatz zu § 3) keine Rolle spielt, offensichtlich in beiden Grenzfällen $\Delta i \ll i_0$ und $\Delta i \gg i_0$ die gleichen Werte für $(di/dt)_2$ und Δi_{stat} wie zuvor, obwohl die Rekombination selbst hier gar nicht der zeitbestimmende Prozeß ist. Diese Bemerkung gilt besonders für Gl. (12b), die oft geradezu als Beweis für einen bimolekularen Rekombinationsmechanismus angesehen wird.

Die Proportionalität $\Delta i_{\text{stat}} \sim B$ einerseits [Gl. (13)], der scheinbar bimolekulare Stromabfall $(di/dt)_2 \sim \Delta i^2$ andererseits [Gl. (12b)] wurden experimentell mehrfach, z.B. an CdS-Kristallen[3,4] beobachtet. Es ist schwierig, beide Beobachtungen durch ein einfaches reaktionskinetisches Modell zu erklären. Mindestens zwei verschiedene Arten von Störstellen, die bestimmte Bedingungen erfüllen müssen, sind dazu notwendig[5], aber auch ein kontinuierliches Störstellenspektrum wurde zur Deutung vorgeschlagen[4,6]. Hier ergeben sich beide Abhängigkeiten zwangsläufig ohne irgendwelche speziellen Vorstellungen über den Rekombinationsmechanismus*.

* Beim CdS hängt es von der Art der Kontakte ab, ob Randschichteinflüsse oder homogene Volumeneffekte bei der Photoleitung überwiegen. Bei [3], vermutlich auch bei [4], sind wohl nichtohmsche Kontakte benutzt worden.

[3] Smith, R.W.: RCA-Rev. **12**, 350 (1951).

[4] Broser, I., u. R. Warminsky: Z. Physik **133**, 340 (1952).

[5] Schön, M.: Die Kinetik der Photoleitungs- und Phosphoreszenzprozesse. In W. Schottky (Herausgeber), Halbleiterprobleme, Bd. III. Im Druck.

[6] Rose, A.: Photoconductivity. In W. Schottky (Herausgeber), Halbleiterprobleme, Bd. I, S. 378. 1954. — RCA-Rev. **12**, 362 (1951).

§ 3. Photoleitung bei Adsorptionsgleichgewichten

Das in § 1 diskutierte reaktionskinetische Modell ist gewissermaßen ein „Demonstrationsmodell", das in Wirklichkeit nur höchst selten in dieser einfachen Form vorkommt. Genau so ist auch das eingefrorene Adsorptionsgleichgewicht in § 2 nur ein Beispiel, nicht eine allgemeingültige Voraussetzung. In diesem Paragraphen wird zur Vorbereitung auf § 4 angenommen, daß zwischen dem Kristall und seiner Umgebung ein Adsorptionsgleichgewicht besteht. Der Kristall sei wieder ein n-Leiter, die Umgebung eine sauerstoffhaltige Atmosphäre, und zwar werden beide Möglichkeiten diskutiert, daß der Sauerstoff überwiegend als O^- oder als O^{--} an der Oberfläche adsorbiert wird. Im Gegensatz zu § 2 wird angenommen, daß die Störstellenkonzentration im Halbleiter nicht fest vorgegeben ist, sondern durch die Vorbehandlung geändert wird. Das soll primär die Ursache für Änderungen des Dunkelstromes sein.

Symbolisch lassen sich die beiden Adsorptionsgleichgewichte darstellen durch

$$\tfrac{1}{2}\,O_2\,(\text{Gas}) + e^- \;\;(\text{Kristalloberfläche}) \rightleftarrows O^- \;\;(\text{adsorbiert})$$
$$\tfrac{1}{2}\,O_2\,(\text{Gas}) + 2e^- \;(\text{Kristalloberfläche}) \rightleftarrows O^{--}\;(\text{adsorbiert})$$

mit den dem Massenwirkungsgesetz ähnlichen Gleichgewichtsbedingungen *

$$\begin{aligned} p^{\frac{1}{2}} \cdot n_0 &\sim O_0^- \\ p^{\frac{1}{2}} \cdot n_0^2 &\sim O_0^{--}. \end{aligned} \tag{15}$$

(p = Sauerstoffpartialdruck der Umgebung, n_0 = Elektronenkonzentration an der Oberfläche, d.h. auf dem Gipfel des Potentialberges der Randschicht, O_0^-, O_0^{--} = (Flächen-)Konzentration der adsorbierten O^-- bzw. O^{--}-Ionen, der Index $_0$ weist auf den unbelichteten Kristall hin.)

Außerdem stellt sich das Umladungsgleichgewicht

$$O^\times\,(\text{adsorbiert}) + O^{--}\,(\text{adsorbiert}) \rightleftarrows 2\,O^-\,(\text{adsorbiert})$$
($\times$ = Neutralzeichen)

ein mit der Gleichgewichtsbedingung

$$O_0^\times \cdot O_0^{--} \sim O_0^{-2}. \tag{16}$$

Adsorbierter Sauerstoff kommt also in allen drei Ladungszuständen $O^\times$, O^- und O^{--} entsprechend den Gleichgewichtsbedingungen vor. Die Voraussetzung, daß er überwiegend als O^- oder O^{--} adsorbiert ist, betrifft

* Diese „Ionosorptionsgleichgewichte" und ihr Einfluß auf die Dunkelleitfähigkeit auf Halbleiter sind bereits früher untersucht worden[7, 8]. Dort wird mit statistischen Methoden bewiesen, daß auch bei Ionosorptionsgleichgewichten dem Massenwirkungsgesetz ähnliche Gleichgewichtsbedingungen gelten.

die Grenzfälle, daß der Umladungsterm $O^{-,--}$ entweder weit genug über die FERMI-Kante oder weit genug unter ihr liegt.

Es ist zweckmäßig, alle Konzentrationen auf eine Vergleichsgröße zurückzuführen, z.B. auf die Störstellenkonzentration n_i oder auf den Dunkelstrom i_0. Das gelingt mit Hilfe von Gl. (4), wonach i_0 exponentiell von V abhängt. Demnach genügen kleine Änderungen von V, um i_0 um Größenordnungen zu verändern. Das heißt, verglichen mit den Änderungen von i_0 ist $V = aN^2/n_i$ (Gl. 5) praktisch konstant, also $N \sim n_i^{\frac{1}{2}}$. Beachtet man, daß hier $N = O^-$ bzw. $2\,O^{--}$ ist, so folgen aus den Gleichgewichtsbedingungen sowie den Gl. (4) und (5) für i_0 und d unmittelbar die in Tabelle 1 zusammengestellten Proportionalitäten. Die Werte für i_0 in der letzten Spalte stimmen mit den früher[7, 8, 9] abgeleiteten überein, sie können mit der Annahme, daß O^{--} adsorbiert ist,

Tabelle 1. *Proportionalitäten im Adsorptionsgleichgewicht.* $V \sim N^2/n_i = \text{const}$

	O_0^{--}	O_0^{-}	n_0	d	i_0
Adsorption als O^-, d.h. $N = O^-$	$n_i \cdot p^{-\frac{1}{2}}$	$n_i^{\frac{1}{2}}$	$n_i^{\frac{1}{2}} \cdot p^{-\frac{1}{2}}$	$n_i^{-\frac{1}{2}}$	$n_i \cdot p^{-\frac{1}{2}}$
($O^{-,--}$-Term über der FERMI-Kante) .	i_0	$i_0^{\frac{1}{2}}$	$i_0^{\frac{1}{2}}$	$i_0^{-\frac{1}{2}}$	i_0
Adsorption als O^{--}, d.h. $N = 2\,O^{--}$ . .	$n_i^{\frac{1}{2}}$	$n_i^{\frac{1}{4}} \cdot p^{\frac{1}{4}}$	$n_i^{\frac{1}{4}} \cdot p^{-\frac{1}{4}}$	$n_i^{-\frac{1}{2}}$	$n_i^{\frac{3}{2}} \cdot p^{-\frac{1}{4}}$
($O^{-,--}$-Term unter der FERMI-Kante) .	$i_0^{\frac{3}{2}}$	$i_0^{\frac{1}{2}}$	$i_0^{\frac{1}{2}}$	$i_0^{-\frac{3}{2}}$	i_0

Zur Umrechnung von n_i auf i_0 in der jeweils 2. Zeile ist der in der 1. Zeile für i_0 gewonnene Wert benutzt worden, ohne die Druckabhängigkeit weiter zu berücksichtigen.

beim ZnO nicht nur die beobachtete Abhängigkeit der Dunkelleitfähigkeit vom Sauerstoffdruck als Randschichteffekt richtig erklären, sondern auch den Zusammenhang zwischen dem Dunkelstrom und der optisch gemessenen Störstellenkonzentration[10].

Im Gegensatz zu § 2, wo ein eingefrorenes Adsorptionsgleichgewicht vorausgesetzt worden war, wird hier der Dunkelstrom i_0 mit wachsender Oberflächenladung N größer. Dieses scheinbar paradoxe Ergebnis wird verständlich mit Hilfe von Gl. (5). Zum Aufbau der gleichen Diffusionsspannung V ist bei größerer Raumladungsdichte n_i auch eine größere

[7] ENGELL, H. J., u. K. HAUFFE: Z. Elektrochem. **57**, 762 (1952).

[8] ENGELL, H. J.: Randschicht-Effekte an äußeren Grenzflächen. In W. SCHOTTKY (Herausgeber), Halbleiterprobleme, Bd. I, S. 249. 1954.

[9] SCHOTTKY, W.: Statistische Halbleiterprobleme. In W. SCHOTTKY (Herausgeber), Halbleiterprobleme Bd. I, S. 139. 1954.

[10] SCHAROWSKY, E.: Z. Physik **135**, 318 (1953). — Die Werte für die Leitfähigkeit $\varkappa$ und die maximale Absorptionskonstante K in Tabelle 1 dieser Arbeit erfüllen exakt die Beziehung $\varkappa \sim K^{\frac{3}{4}}$.

Oberflächenladung N notwendig, gleichzeitig wird aber die Dicke d der Randschicht kleiner. Die Zunahme von n_i und die Abnahme von d erklären, warum i_0 mit N wächst, und zwar noch stärker als N.

Für die Photoleitung werden die gleichen lichtelektrischen Prozesse angenommen wie in § 2. Darum erhält man die entsprechenden Werte für $(di/dt)_1$, $(di/dt)_2$ und Δi_{stat} unmittelbar aus den dort abgeleiteten Beziehungen, nur ist d jetzt nicht konstant, sondern statt dessen sind dafür die Werte von Tabelle 1 einzusetzen. Die Ergebnisse finden sich zusammen mit den in § 1 und § 2 gewonnenen in Tabelle 2. Wie zu

Tabelle 2. *Gesetze der Photoleitung*

	$(di/dt)_1$	$-(di/dt)_2$		Δi_{stat}	
		$\Delta i \ll i_0$	$\Delta i \gg i_0$	$\Delta i \ll i_0$	$\Delta i \gg i_0$
Keine Randschicht (§ 1)	B	$i_0 \cdot \Delta i$	Δi^2	B/i_0	$B^{\frac{1}{2}}$
Randschicht von praktisch konstanter Dicke, d.h. d unabhängig von i_0 (§ 2)	$i_0 \cdot B$	$i_0 \cdot \Delta i$	Δi^2	B	B
Adsorptionsgleichgewicht, O^- adsorbiert, Potentialberg zeitbestimmend (§ 3)	$i_0^{\frac{1}{2}} \cdot B$	Δi	$\Delta i^2/i_0$	$B \cdot i_0^{\frac{1}{2}}$	$B \cdot i_0^{\frac{1}{2}}$
Adsorptionsgleichgewicht, O^- adsorbiert, Rekombination zeitbestimmend (§ 3) . . .	$i_0^{\frac{1}{2}} \cdot B$	$i_0^{\frac{1}{2}} \cdot \Delta i$	$\Delta i^2/i_0^{\frac{1}{2}}$	B	B
Adsorptionsgleichgewicht, O^{--} adsorbiert, Potentialberg zeitbestimmend (§ 3)	$i_0^{\frac{1}{3}} \cdot B$	$\Delta i/i_0^{\frac{1}{3}}$	$\Delta i^2/i_0^{\frac{4}{3}}$	$B \cdot i_0^{\frac{2}{3}}$	$B \cdot i_0^{\frac{2}{3}}$
Adsorptionsgleichgewicht, O^{--} adsorbiert, Rekombination zeitbestimmend (§ 3) . . .	$i_0^{\frac{1}{3}} \cdot B$	$i_0^{\frac{1}{3}} \cdot \Delta i$	$\Delta i^2/i_0^{\frac{2}{3}}$	B	B

erwarten war, sind es wieder Potenzgesetze, sie unterscheiden sich von den früheren durch gebrochene Potenzen von i_0, und zwar mit halbzahligem Exponenten, wenn O^- adsorbiert ist, dagegen mit den Exponenten $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \ldots$, wenn O^{--} adsorbiert ist.

§ 4. Zur Photoleitung von ZnO

ZnO ist ein typisches Beispiel für einen Photoleiter, bei dem Potenzgesetze von der Art gelten, wie sie in den vorhergehenden Paragraphen diskutiert wurden. Die Ergebnisse zahlreicher Untersuchungen unter verschiedenen Versuchsbedingungen finden sich in Tabelle 3. Zur Deutung dieser Ergebnisse — seinerzeit waren nur die der ersten Zeile bekannt — wurde ein reaktionskinetisches Modell vorgeschlagen, bei dem überschüssiges neutrales Zn im Gitter als Donator angenommen wird. Dann ergibt sich der Dunkelstrom aus dem Dissoziationsgleichgewicht $Zn^{\times} \rightleftarrows Zn^{+} + e^{-}$. Für den lichtelektrischen Prozeß $h\nu \rightarrow e^{-} + e^{+}$

Tabelle 3. *Gesetze der Photoleitung in* ZnO

Versuchsbedingungen i_0	$(di/dt)_1$ klein	$(di/dt)_1$ groß	$-(di/dt)_2$	Δi_{stat}	Lit.
20° C, Anregung durch Licht	$i_0 \cdot B$	B	$\Delta i^2/i_0^{\frac{3}{2}}$	$i_0^{\frac{3}{2}} \cdot B^{\frac{1}{2}}$	11–13
20° C, Anregung durch Elektronen . . .	$i_0 \cdot B$	$i_0^{0,6} \cdot B$		$i_0^{\frac{3}{4}} \cdot B^{\frac{1}{2}}$	14
— 170° C, Anregung durch Licht	$i_0^{0,6} \cdot B$		$\Delta i^2/i_0^{\frac{3}{2}}$	$i_0^{\frac{1}{2}} \cdot B^{\frac{1}{2}}$	13
20° C, Einkristalle, Einstellung von i_0 durch Tempern im Vakuum oder in H_2, Anregung durch Licht oder Elektronen				$i_0^{\frac{3}{4}} \cdot B^n$ $(\frac{1}{8} < n < \frac{1}{2})$	15
20° C, durch Kathodenzerstäubung hergestellte ZnO-Schichten, Einstellung von i_0 durch Elektronenbestrahlung, Anregung durch Licht				$i_0^{\frac{3}{4}} \cdot B^{\frac{1}{2}}$	16
Reaktionskinetisches Modell für $\Delta i \gg i_0$	$i_0 \cdot B$	B	Δi^2	$i_0^{\frac{3}{4}} \cdot B^{\frac{1}{2}}$	17
Randschichtmodell für $\Delta i \ll i_0$	$i_0 \cdot B$; $i_0^{\frac{3}{2}} \cdot B$; B		$\Delta i^2/i_0^{\frac{3}{2}}$	$\begin{cases} i_0^{\frac{3}{2}} \cdot B^{\frac{1}{2}} \\ i_0^{\frac{5}{2}} \cdot B^{\frac{1}{2}} \end{cases}$	

Die Gesetze in den drei ersten Zeilen gelten für dünne Schichten, die durch Oxydation eines Zn-Spiegels hergestellt worden waren. Der Dunkelstrom i_0 wurde durch eine Elektronenbestrahlung eingestellt.

wurde als schnelle Folgereaktion die Bindung des Defektelektrons $e^+ + Zn^+ \rightarrow Zn^{++}$ und als langsame Gegenreaktion die Rekombination $e^- + Zn^{++} \rightarrow Zn^+$ angenommen. Parallel dazu läuft, vermutlich über noch unbekannte Rekombinationszentren R, eine schnelle Rekombination $e^- + e^+ + R \rightarrow R$, sie ist die Ursache für die stets nur sehr kurze Lebensdauer freier Defektelektronen im ZnO.

Dieses Modell ergibt, wie in Tabelle 3 gleichfalls angegeben ist, bis auf die fehlende i_0-Abhängigkeit bei $(di/dt)_2$ genau die experimentellen Ergebnisse der ersten Zeile. Jedoch besitzt das Modell verschiedene Schwächen, von denen eine sofort den Weg zu einem anderen Deutungsversuch weist. Das Modell ergibt die beobachteten Abhängigkeiten nur für $\Delta i \gg i_0$. Tatsächlich ist im Experiment aber $\Delta i \ll i_0$. Dieser Widerspruch wurde durch die Annahme behoben, daß der Photostrom aus noch unbekannten Gründen nur in einer dünnen Oberflächenschicht fließt und ein relativ großer in tieferen Schichten parallel fließender Dunkelstrom völlig unabhängig vom Photostrom ist. Inzwischen erscheint es auf

[11] Mollwo, E.: Ann. Phys. (6) **3**, 230 (1948).
[12] Mollwo, E.: Z. phys. Chem. **198**, 258 (1951).
[13] Weiss, H.: Z. Physik **132**, 335 (1952).
[14] Heiland, G.: Z. Physik **132**, 354, 367 (1952).
[15] Heiland, G.: Z. Physik **142**, 415 (1955).
[16] Fritsch, A.: Diplomarbeit Darmstadt 1954.
[17] Mollwo, E., u. F. Stöckmann: Ann. Phys. (6) **3**, 240 (1948).

Grund zahlreicher unabhängiger Untersuchungen sowohl der Dunkel- wie der Photoleitung, speziell ihrer Abhängigkeit vom Sauerstoff der Umgebung sehr wahrscheinlich, daß überhaupt alle Leitungsvorgänge im ZnO ganz entscheidend durch die Mitwirkung der Oberfläche bestimmt werden*. Nachdem auch die experimentell gefundene Abhängigkeit der Dunkelleitfähigkeit vom Sauerstoffdruck als Randschichteffekt quantitativ erklärt werden konnte (vgl. § 3), erhebt sich nunmehr die Frage, wieweit das auch für die bei der Photoleitung gefundenen Abhängigkeiten möglich ist.

Es wird also jetzt angenommen, daß die Gesetze der Photoleitung in ZnO in ähnlicher Weise durch Randschichten erklärt werden müssen, wie die in Tabelle 2 zusammengestellten Abhängigkeiten. Die Ergebnisse in Tabelle 1 und 2 legen es dann nahe, die beim ZnO so häufig beobachteten $i_0^{\frac{3}{2}}$-Abhängigkeiten als Folge eines Adsorptionsgleichgewichtes zu erklären, bei dem der Sauerstoff überwiegend als O^{--} gebunden ist, zumal die Dunkelleitfähigkeit mit der gleichen Annahme gedeutet werden konnte. Tatsächlich findet sich für diesen Fall in Tabelle 2 bereits die Abhängigkeit $(di/dt)_2 \sim \Delta i^2/i_0^{\frac{3}{2}}$, die bisher nicht erklärt werden konnte, allerdings nur für den Grenzfall $\Delta i \gg i_0$, der experimentell nicht erfüllt ist. Der in § 3 angenommene Reaktionsmechanismus trifft also auf die Verhältnisse beim ZnO noch nicht genau zu.

Statt dessen wird ein etwas abgeänderter Mechanismus vorgeschlagen, der die spezielle Natur der Störstellen besser berücksichtigt. Wie zuvor sollen wieder überschüssige neutrale Zn-Atome im Gitter die wesentlichen Störstellen sein, die als Donatoren freie Elektronen abspalten. Auch der lichtelektrische Primärprozeß muß wieder die Bildung eines freien Elektrons und eines freien Defektelektrons sein, da zur Anregung Licht aus dem Spektralbereich der Eigenabsorption benutzt wurde oder eine Elektronenbestrahlung, die ebenfalls keine speziellen Störstellen bevorzugt. Vom Mechanismus in § 3 unterscheiden sich dagegen die Folgereaktionen. Nur solche sollen zum Reaktionsablauf beitragen, bei denen die Anlagerung eines freien Ladungsträgers an eine Störstelle

---

* Außer der bereits zitierten Literatur, speziell [7,12] und [13], sind noch zu nennen:

[18] Bevan, D. J. M., u. J. S. Andersen: Disc. Faraday Soc. **8**, 238 (1950).

[19] Fritzsche, H.: Z. Physik **133**, 422 (1952).

[20] Hauffe, K., u. A. L. Vierk: Z. phys. Chem. **196**, 160 (1950).

[21] Heiland, G.: Z. Physik **138**, 459 (1954).

[22] Stöckmann, F.: Z. Physik **127**, 563 (1950).

[23] Miller, P. H.: Electrical and optical properties of zinc oxide. In H. K. Henisch (Herausgeber), Semi-conducting materials. London: Butterworths Scientific Publications 1951.

[24] Vgl. auch z. B. Melnick, A. D.: University of Pennsylvania, Department of Physics, Techn. Report 9, 1954.

nicht durch abstoßende Coulomb-Kräfte behindert wird*. Das sind für Defektelektronen eine Anlagerung an O^{--}, O^{-}, $Zn^{\times}$ und die noch unbekannten Rekombinationszentren R. Zum Photostrom tragen aber nur die Defektelektronen wirksam bei, die an O^{--} gebunden werden. In allen anderen Fällen entstehen nämlich neutrale oder positiv geladene Zentren, und mit diesen könnten die im gleichen Primärprozeß gebildeten freien Elektronen, die die Träger des Photostroms sind, schnell rekombinieren, d. h. ohne einen nennenswerten Beitrag zum Photostrom zu leisten. Für die Erzeugungsrate der an O^{--} gebundenen Defektelektronen ergibt sich also

$$\dot{N}_1 \sim -B \frac{w_{O^{--}}}{w_R + w_{O^-} + w_{Zn^\times} + w_{O^{--}}}.$$

Hier bezeichnet w die Wahrscheinlichkeit, daß ein Defektelektron an die betreffende Störstelle gebunden wird. Die Wahrscheinlichkeiten sind den Konzentrationen der Störstellen proportional, es ist jedoch zu beachten, daß im Gegensatz zu den übrigen $Zn^{\times}$ eine Volumenkonzentration bedeutet und darum alle $Zn^{\times}$-Atome in einem Bereich der Dicke $\delta \sim d$ (vgl. Anmerkung zu Gl. 4) von einem Defektelektron an der Oberfläche erreicht werden können. Damit wird

$$\dot{N}_1 \sim -B \frac{O^{--}}{a\,R + b\,O^- + (Zn\,d) + O^{--}}. \tag{17}$$

Die Bindung eines Defektelektrons an ein O^{--}-Ion ergibt ein O^{-}-Ion Dieses kann wegen der abstoßenden Coulomb-Kräfte nicht direkt mit einem freien Elektron rekombinieren, vielmehr muß als Gegenreaktion eine Rekombination $e^- + O^\times \rightarrow O^-$ angenommen werden. Dafür steht aber nur soviel $O^\times$ zur Verfügung, wie infolge der Umladung $O^- + O^- \rightarrow O^{--} + O^\times$ aus dem zunächst gebildeten O^- entsteht. Darum ist diese Rekombination relativ langsam, und darum haben die freien Elektronen eine hinreichend große Lebensdauer, die sowohl die Größe wie auch die Trägheit der Photoströme erklären kann. Es ist also die Verlustrate an gebundenen Defektelektronen

$$\dot{N}_2 \sim n \cdot O^\times, \tag{18}$$

und im stationären Zustand

$$\dot{N}_{1,\,\mathrm{stat}} = -\dot{N}_2.$$

Dabei ist angedeutet, daß im stationären Zustand die Erzeugungsrate N_1 wegen der veränderten Konzentrationen von der zu Beginn der Be-

* Durch diese Annahme wird eine weitere Schwäche des ursprünglichen Modells behoben. Dort mußte die durch abstoßende Coulomb-Kräfte behinderte Anlagerung $e^+ + Zn^+ \rightarrow Zn^{++}$ als schnelle Folgereaktion und die durch starke Anziehungskräfte unterstützte Rekombination $e^- + Zn^{++} \rightarrow Zn^+$ als langsame Gegenreaktion angenommen werden.

lichtung verschieden sein kann. Vor Beginn der Belichtung soll sich das Adsorptionsgleichgewicht eingestellt haben, und während der Belichtung sollen sich das Dissoziationsgleichgewicht $Zn^{\times} \rightleftarrows Zn^{+} + e^{-}$ sowie das Umladungsgleichgewicht $O^{\times} + O^{--} \rightleftarrows 2\,O^{-}$ so schnell einstellen, daß diese Gleichgewichte praktisch nicht durch die Belichtung gestört werden. Mit diesen Annahmen über den Reaktionsmechanismus erhält man die beobachteten Abhängigkeiten für die Photoleitung.

a) $(di/dt)_1$. Nach Tabelle 1 ist $O_0^{--} \sim i_0^{\frac{2}{3}}$ und $d \sim i_0^{-\frac{2}{3}}$. Wenn die Konzentration der Rekombinationszentren R vom Dunkelstrom unabhängig und — bei Berücksichtigung der Wirkungsquerschnitte — groß gegen die Konzentration der sonstigen Zentren ist, die Defektelektronen binden, so wird nach Gl. (17)

$$\dot{N}_1 \sim i_0^{\frac{2}{3}} \cdot B$$

und wegen $(di/dt) \sim i\,d\dot{N}$ [Gl. (7)] mit $i = i_0$

$$(di/dt)_1 \sim i_0 \cdot B.$$

Wenn dagegen im Nenner von Gl. (17) der O^{-}-Term überwiegt, wird wegen* $O_0^{-} \sim i_0^{\frac{1}{3}}$ (Tabelle 1)

$$\dot{N}_1 \sim i_0^{\frac{1}{3}} \cdot B, \qquad (di/dt)_1 \sim i_0^{\frac{2}{3}} \cdot B.$$

Wenn schließlich der $Zn^{\times}$-Term überwiegt, so folgt zunächst aus dem Gleichgewicht $Zn^{\times} \rightleftarrows e^{-} + Zn^{+}$ die Bedingung $Zn_0^{\times} \sim e_0^{-} \cdot Zn_0^{+} = n_0 \cdot n_i \sim$ $\sim i_0^{\frac{5}{3}}$ und damit

$$\dot{N}_1 \sim B \cdot O_0^{--}/Zn_0^{\times}\,d \sim i_0^{-\frac{1}{3}} \cdot B, \qquad (di/dt)_1 \sim B \quad \text{unabhängig von } i_0.$$

Alle drei Beziehungen sind, wie Tabelle 3 zeigt, experimentell gefunden worden, wenn man — was wohl innerhalb der experimentellen Unsicherheit liegt — $\frac{2}{3}$ statt 0,6 nimmt. Daß normalerweise bei kleinem Dunkelstrom der Einfluß der Rekombinationszentren R überwiegt und bei großem der der Zn-Störstellen, ist verständlich. Warum allerdings bei Anregung durch Elektronen und großem Dunkelstrom sowie allgemein bei tiefen Temperaturen der Exponent $\frac{2}{3}$, also ein starker Einfluß von O^{-} auftritt, muß noch geklärt werden. Dieser Fall tritt dann ein, wenn „zuviel" Sauerstoff adsorbiert wird. Dadurch rückt der Umladungsterm $O^{-,--}$ näher an die FERMI-Kante heran und infolgedessen nimmt das Verhältnis O^{-}/O^{--} zu. Wenn die O^{-}-Ionen einen großen Wirkungsquerschnitt für die Bindung von Defektelektronen haben — und die stationären Photoströme verlangen diese Annahme —, dann genügt

* Alle Messungen erfolgten im Vakuum unter wohl annähernd gleichen Bedingungen. Darum wird hier und weiterhin die Druckabhängigkeit nicht berücksichtigt, zumal sie wegen des kleinen Exponenten sowieso keinen großen Einfluß hätte.

unter Umständen schon eine kleine Verschiebung des Terms, damit der Einfluß der O^--Ionen größer wird als der der Rekombinationszentren R.

b) $(di/dt)_2$. Im Hinblick auf die Experimente wird nur der Fall kleiner Photoströme $\Delta i \ll i_0$ diskutiert. Dann können für O^{--}, d und i praktisch die Dunkelwerte benutzt werden. Beträchtlich ändern sich nur O^- und $O^\times$. Gemäß der Voraussetzung ist $O^- \ll O^{--}$, zusätzlich wird jetzt verlangt, daß auch $O_0^- \ll \Delta O^-$ ist. Dann ist, weil die Defektelektronen als O^- an der Oberfläche gebunden werden, $\Delta N \approx O^-$. Es wurde eine schnelle Einstellung des Umladungsgleichgewichts $O^- + O^- \rightleftarrows O^{--} + O^\times$ vorausgesetzt, also gilt auch während der Belichtung die Gleichgewichtsbedingung

$$O^\times \sim \frac{O^{-2}}{O^{--}} \sim \frac{\Delta N^2}{O_0^{--}} \sim \frac{\Delta N^2}{i_0^{\frac{2}{3}}}.$$

Außerdem ist

$$i \sim n \cdot V/d \tag{4}$$

und

$$\Delta i \sim -i_0 d\, \Delta N. \tag{8}$$

Mit $V \approx \text{const}$, $i = i_0$ und $d \sim i_0^{-\frac{2}{3}}$ folgt dann aus (18)

$$\dot{N}_2 \sim n \cdot O^\times \sim i_0\, d \cdot \frac{\Delta i^2}{i_0^2\, d^2\, i_0^{\frac{2}{3}}} \sim \frac{\Delta i^2}{i_0}$$

und

$$(di/dt)_2 \sim -i\, d\dot{N}_2 \sim -\Delta i^2/i_0^{\frac{2}{3}}.$$

So ergibt sich die experimentell gefundene $i_0^{\frac{2}{3}}$-Abhängigkeit für kleine Photoströme $\Delta i \ll i_0$.

c) Δi_{stat}. Die stationären Photoströme erhält man aus $\dot{N}_2$ und dem stationären Wert von $\dot{N}_1$. Vom Anfangswert unterscheidet sich dieser nur durch den O^--Term im Nenner von Gl. (17). Wenn dieser Term der größte ist, wird

$$\dot{N}_{1,\text{stat}} \sim \frac{O_0^{--}}{O^-} \cdot B \sim -\frac{i_0^{\frac{2}{3}}}{\Delta N} \cdot B \sim \frac{i_0}{\Delta i} \cdot B.$$

Damit folgt aus $\dot{N}_2 = -\dot{N}_{1,\text{stat}}$

$$\Delta i \sim i_0^{\frac{2}{3}} B^{\frac{1}{3}}$$

in Übereinstimmung mit den meisten Experimenten.

Wenn dagegen auch im bestrahlten ZnO der Einfluß der Rekombinationszentren R noch überwiegt, bleibt $\dot{N}_{1,\text{stat}} = \dot{N}_1 \sim i_0^{\frac{2}{3}} B$, und damit wird

$$\Delta i \sim i_0^{\frac{5}{6}} B^{\frac{1}{2}}.$$

Das ist die richtige B-Abhängigkeit bei Schichten, die durch Kathodenzerstäubung hergestellt wurden. Auf Grund des Herstellungsverfahrens ist bei diesen Schichten das Gitter sicher stark gestört. Es ist darum einleuchtend, daß der Einfluß der R-Zentren auch während der Bestrahlung noch überwiegt. Überraschend ist allerdings, daß der gleiche Fall auch bei Einkristallen vorzuliegen scheint, bei denen

ebenfalls der Übergang von der $B^{\frac{1}{3}}$- zur $B^{\frac{1}{2}}$-Abhängigkeit beobachtet wurde. Allerdings ergibt sich nicht die experimentell gefundene $i_0^{\frac{2}{3}}$-Abhängigkeit. Tatsächlich ist also der Reaktionsmechanismus bei diesen Präparaten wohl noch komplizierter. Leider sind die Abhängigkeiten für $(di/dt)_1$ und $(di/dt)_2$ noch nicht untersucht worden, darum fehlen bislang Hinweise, wie das Modell sinnvoll zu erweitern wäre. — Ohne weitere Annahmen nicht zu erklären ist die $i_0^{\frac{1}{2}} B^{\frac{1}{3}}$-Abhängigkeit der stationären Photoströme bei tiefen Temperaturen. Daß hier weitere Komplikationen vorliegen, zeigt auch das Experiment: der Strom geht nach der Bestrahlung nicht auf seinen Dunkelwert zurück, vielmehr ist dazu eine Erwärmung auf über 150° K erforderlich. Diese Tatsache ist aber in dem hier diskutierten Modell zunächst überhaupt nicht berücksichtigt worden.

d) Eine im Vakuum irreversible Leitfähigkeitszunahme infolge der Bestrahlung, die als langsamer Prozeß dem hier diskutierten schnellen überlagert ist, kann ebenfalls zwanglos durch das Randschichtmodell erklärt werden. Durch die Belichtung wird zunächst O^- aus dem adsorbierten O^{--} gebildet. Gleichzeitig entsteht jedoch auf Grund des Umladungsgleichgewichts $O^- + O^- \rightleftarrows O^{--} + O^\times$ auch neutraler Sauerstoff. Dieser steht primär im Gleichgewicht mit dem Sauerstoff der Umgebung und wird darum teilweise desorbiert, denn seine Konzentration nimmt infolge der Belichtung zu. Ein Ersatz des desorbierten Sauerstoffs nach der Belichtung ist im Vakuum schwierig, und darum stellt sich der ursprüngliche Dunkelstrom nur sehr langsam wieder ein.

Zum Schluß bleibt noch die Sensibilisierung der Photoleitung von ZnO durch adsorbierte organische Farbstoffe[25] zu erwähnen. Sie ist einer der direktesten Beweise für das Randschichtmodell der Photoleitung. Lichtabsorption durch ein Farbstoffmolekül ionisiert entweder dieses direkt oder eines der adsorbierten O^{--}-Ionen, an das die absorbierte Energie durch irgendeinen Mechanismus übertragen werden kann. Das abgespaltene Elektron gelangt über die Potentialschwelle der Randschicht in das Innere des Kristallits, und dadurch wird die Randschichtspannung genau so herabgesetzt, als wenn ein Defektelektron aus dem Innern an die Oberfläche gelangt.

So lassen sich fast alle Beobachtungen am ZnO durch das Randschichtmodell zwangloser und trotzdem allgemeiner erklären als durch das ursprüngliche reaktionskinetische Modell. Damit kann nun auch in quantitativer Hinsicht die Photoleitung als weiteres Argument für den entscheidenden Einfluß von adsorbiertem Sauerstoff auf die elektrischen Eigenschaften von ZnO angeführt werden.

Zusammenfassung

Nach einer Darlegung der üblichen reaktionskinetischen Methode zur Deutung der Photoleitung wird gezeigt, wie sich Verarmungsrand-

[25] Putseiko, E. K., u. A. N. Terenin: Dokl. Akad. Nauk USSR. **90**, 1005 (1953).

schichten, die durch Adsorption von Sauerstoff auf einem Photo entstehen können, auf die Photoströme auswirken. Die Gesetz Photoleitung sind vom gleichen Typus wie bei reaktionskineti Modellen, weil der von der Randschichtspannung herrührende B MANN-Faktor in gleicher Weise in den Dunkelstrom und den Photo eingeht und darum aus dem Zusammenhang zwischen beiden he fällt. Es ist darum nicht möglich, auf Grund der gemessenen G mäßigkeiten ohne weiteres zwischen Volumen- und Randschichteff zu unterscheiden. Andererseits bietet sich so aber die Möglichkeit, nicht oder nur schwer zu deutende Beobachtungen durch Randsch effekte zu erklären. Ein Beispiel dafür ist eine quadratisch abklin Photoleitung, bei der die stationäre Leitfähigkeit der Bestrahlungs proportional ist.

Im einzelnen werden Adsorptionsgleichgewichte und eingefr Zustände diskutiert. Als spezielles Beispiel werden die Verhältnis ZnO untersucht. Dabei wird angenommen, daß O^{--} am ZnO adsor ist und daß diese O^{--}-Ionen die wirksamen Fangstellen für De elektronen sind. Nur dort sind sie vor schneller Rekombination freien Elektronen geschützt, weil die direkte Rekombination e^- durch abstoßende COULOMB-Kräfte behindert wird. Als Gegenreal wird statt dessen die Rekombination $e^- + O^\times$ angenommen. Aus di Modell ergeben sich zwangsläufig die experimentell gefundenen Zu sammenhänge zwischen Photostrom, Dunkelstrom und Bestrahlu stärke.

Zeitschrift für Physik, Bd. 146, S. 423—435 (1956)

Department of Mathematics, American University, Washington D. C.

On the propagation of pulses

I. Diffraction of pulses by wedges

By

F. Oberhettinger*

With 6 figures in the text

(Eingegangen am 17. Juli 1956)

The diffraction of a plane or cylindrical electromagnetic or acoustic pulse by a perfectly reflecting wedge is investigated. The method applied is based upon the representation of a function by a Laplace transform and upon the solution of the corresponding time harmonic problem. Other problems will be considered in a forthcoming paper.

Introduction

The diffraction of an infinite train of plane waves of simple-harmonic type by the straight edge of a plane perfectly reflecting semi infinite screen was originally discussed by Sommerfeld [*12*]. This problem and its extension to the case of the diffraction of a spherical wave of simple-harmonic type by the straight edge of a wedge has been treated quite frequently ever since with the aid of various techniques. (See for instance the bibliography at the end of [*11*].) The work referred to above is concerned with time harmonic problems only. A second group of investigations centers around problems in which the dependence upon time is not periodic. This is the case of the diffraction of a pulse or a transient wave on a wedge (or its special case the half plane). The beginning of this group of investigations was initiated by a paper by Sommerfeld [*13*] concerning the diffraction of X-Rays. Since this problem is somewhat different from those which we shall consider here we start our survey with a paper by Lamb [*8*] who gave the first solution of the problem of the diffraction of a solitary plane wave by a perfectly reflecting half plane for the case of normal incidenz Friedlander [*3*] investigated the diffraction of a sound pulse by a perfectly reflecting half plane when the incident pulse is travelling such that its wave front is parallel to the plane of the wall and the motion is assumed to be 2 dimensional. Numerical calculations are carried out for a pulse in which the pressure rises instantaneously and then decays exponentially and—in less detail—for some other types of incident pulses. The same is done for the case of the diffraction of a rectangular incident pulse by a wedge, provided the

* Guest worker, National Bureau of Standards.

vertex angle is a special rational multiple of π. Later the same author [4] considered the case of an arbitrary 2 dimensional disturbance by a half plane. KELLER and BLANK [6] obtained results concerning the diffraction by a perfectly reflecting wedge of any angle of a plane pulse with the wavefront parallel to the edge of the wedge. (In this connection see also MILES [9], [10].) KAY [5] gave a formal solution for the case of the diffraction of an arbitrary form of excitation by a perfectly reflecting wedge. The work mentioned above represents a direct attack on the time dependent wave equation. The solutions are obtained with the aid of various general methods used in the theory of partial differential equations. Another method based on an integral transform due to KONTOROVICH and LEBEDEV [7] was applied by TURNER [14], to give the diffracted field by a perfectly reflecting half plane of a cylindrical (with axis parallel to the edge) "DIRAC" pulse. All these foregoing procedures do not make any use of the already known solution for the corresponding time harmonic problem.

Theoretically the simplest approach seems to be to resolve the incident pulse into simple harmonic trains by FOURIER's integral theorem and produce the solution of a pulse wave diffraction problem with the aid of the known time harmonic solution. But this method although well known does not seem to have been applied to any of the above mentioned problems. (In the already quoted paper by LAMB [8] it is stated that the problem considered there was worked out this way in the first place but was presented in print in a different form.) The reason for this seems to lie in the fact, that this procedure often presents difficulties with respect to convergence. From this standpoint out it seems to be more advisable to use LAPLACE's inversion formulas rather than FOURIER's.

General considerations

(The following outlines do not only apply to pulse diffraction problems but to pulse problems in general.) Let us assume that the pulse is starting at the time zero and has the form

$$\left.\begin{array}{ll} 0 & \text{for} \quad t<0 \\ g(t) & \text{for} \quad t>0. \end{array}\right\} \tag{1}$$

Let us assume furthermore that the LAPLACE transform of the pulse function $g(t)$ with respect to a parameter γ and its inversion exists. Then the well known formulas hold

$$f(\gamma)=\int_0^\infty g(t)\, e^{-\gamma t}\, dt \tag{2}$$

$$g(t)=\frac{1}{2\pi i}\int_{c-i\infty}^{c+i\infty} f(\gamma)\, e^{\gamma t}\, d\gamma. \tag{3}$$

Now, let the time harmonic solution of a problem be

$$\psi = F(u_1, u_2, \ldots, k)\, e^{ikcT}, \quad \omega = kc \tag{4}$$

or with $cT = t$

$$\psi = F(u_1, u_2, \ldots, k)\, e^{ikt}, \qquad t = cT \tag{4a}$$

where the function F may depend on n parameters u_n in addition to k. We set now

$$k = -i\gamma \tag{5}$$

and

$$\psi = F(u_1, u_2, \ldots, -i\gamma)\, e^{\gamma t} = \overline{F}(u_1, u_2, \ldots, \gamma)\, e^{\gamma t}. \tag{4b}$$

From (2), (3) and (4b) we conclude that the solution of the corresponding pulse problem is given by

$$\Phi(u_1, u_2, \ldots, t) = \frac{1}{2\pi i} \int_{c-i\infty}^{c+i\infty} \left[\int_0^\infty g(\tau)\, e^{-\gamma\tau}\, d\tau \right] \overline{F}(u_1, u_2, \ldots, \gamma)\, e^{\gamma t}\, d\gamma. \tag{6}$$

We have thus represented the solution of the pulse problem by the inverse LAPLACE transform of

$$F(u_1, \ldots, u_n, \gamma)\, e^{\gamma t} \int_0^\infty g(\tau)\, e^{-\gamma\tau}\, d\tau,$$

where $F(u_1, \ldots, u_n, \gamma)\, e^{\gamma t}$ is the solution (4) of the corresponding time harmonic problem (with k replaced by $-i\gamma$) and $\int_0^\infty g(\tau)\, e^{-\gamma\tau}$ is the LAPLACE transform of the given pulse function $g(t)$. If we can interchange the order of integration in (6) we can write

$$\Phi(u_1, \ldots, u_n, t) = \int_0^\infty g(\tau) \left[\frac{1}{2\pi i} \int_{c-i\infty}^{c+i\infty} F(u_1, \ldots, u_n, \gamma)\, e^{\gamma(t-\tau)}\, d\gamma \right] d\tau. \tag{6a}$$

The equations (6) and (6a) represent the formal solution of our problem. In the form given by (6a) the solution of the pulse problem is essentially reduced to the determination of the inverse LAPLACE transform of the solution F of the corresponding time harmonic problem (with k replaced by $-i\gamma$).

(It may be noted here, that if the problem is such that the time harmonic solution F satisfies the wave equation $\Delta F + k^2 F = 0$, then $\overline{F}$ is a solution of $\Delta \overline{F} - \gamma^2 \overline{F} = 0$. It is often easier to solve the boundary value problem in question for $\overline{F}$ than for F). If the pulse function $g(t)$ is unity for all $t > 0$ we get from (6)

$$\Phi_u(t) = \frac{1}{2\pi i} \int_{c-i\infty}^{c+i\infty} \overline{F}(u_1, \ldots, u_n, \gamma)\, e^{\gamma t} \frac{d\gamma}{\gamma}. \tag{7}$$

We proceed now to apply (6), (6a) and (7) to the case of the diffraction of pulses by a perfectly reflecting wedge. The following cases will be treated.

(a) A plane pulse with the wave front (and in the electromagnetic case with the electric or magnetic vector) parallel to the edge of the wedge.

(b) A cylindrical acoustic or electromagnetic pulse with its axis parallel to the edge of the wedge. The special case of a half plane ($\alpha = 2\pi$) will be subject to a detailed discussion. In order to determine the diffracted pulse field Φ by means of (6), (6a) or (7) it is necessary to know the expressions F for the time harmonic field. These are known and listed in the appendix [equations (1) to (8)].

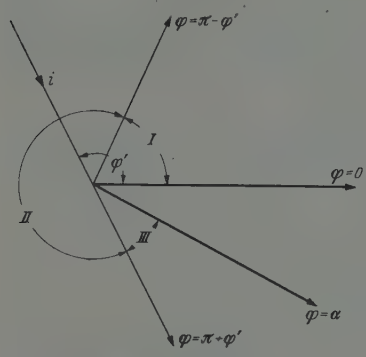


Fig. 1. Diffraction of a plane by a wedge

(a) The diffraction of a plane pulse by a perfectly reflecting wedge. We consider here the case treated by KELLER and BLANK [*6*] and MILES [*9*], [*10*]. The plane front of a pulse approaches a perfectly reflecting wedge and is parallel to the edge of the wedge. The ray direction of the incident pulse is φ'. It is obvious that for physical reasons $\frac{\pi}{2} \leq \varphi' \leq \frac{\alpha}{2}$ i.e. that the plane front of the undisturbed pulse approaches the wedge and reaches its edge at $t = 0$. This case applies to a plane acoustic wave or to a single component of an electric or magnetic field parallel to the edge. The pulse function $g(t)$ be equal to one for all $t > 0$. The boundary conditions are: $\Phi = 0$ on the walls of the wedge for an incident electric field and $\frac{\partial \Phi}{\partial \varphi} = 0$ for an incident acoustic or magnetic field. The field $\Phi_u(t)$ due to this excitation can be determined by means of (7). $\overline{F}$ is given by (3a) to (8) (appendix). Here

$$f(\varphi, \varphi') = e^{\gamma \varrho \cos(\varphi - \varphi')} \tag{8}$$

$$H(x) = e^{-\gamma \varrho \cosh x} \tag{9}$$

for the case of an incident plane wave. At first the inverse LAPLACE transforms of

$$\gamma^{-1} f(\varphi, \varphi') \quad \text{and} \quad \gamma^{-1} g(\varphi, \varphi') \text{ have to be established.}$$

Since $\int_a^\infty e^{-\gamma t}\, dt = \gamma^{-1} e^{-\gamma a}$ we have for the inverse transform

$$\frac{1}{2\pi i} \int_{c-i\infty}^{c+i\infty} \gamma^{-1} e^{-\gamma a} e^{\gamma t}\, d\gamma = 0 \quad \text{for} \quad t < a$$
$$= 1 \quad \text{for} \quad t > a.$$

With this result we find by (8) and (9)

$$\left.\begin{aligned}
\frac{1}{2\pi i}\int_{c-i\infty}^{c+i\infty}\gamma^{-1}f(\varphi,\varphi')\,e^{\gamma t}\,d\gamma &= 0 \quad \text{for} \quad t < \varrho\cos(\varphi-\varphi') \\
&= 1 \quad \text{for} \quad t > \varrho\cos(\varphi-\varphi'). \\
\frac{1}{2\pi i}\int_{c-i\infty}^{c+i\infty}\gamma^{-1}H(x)\,e^{\gamma t}\,d\gamma &= 0 \quad \text{for} \quad 0 < t < \varrho\cosh x \\
&= 1 \quad \text{for} \quad t > \varrho\cosh x.
\end{aligned}\right\} \tag{10}$$

We obtain thus by (6) (appendix)

$$\begin{aligned}
&\frac{1}{2\pi i}\int_{c-i\infty}^{c+i\infty} e^{\gamma t}\gamma^{-1}g(\varphi,\varphi') \\
&= -\frac{1}{2\alpha}\sin\left[\frac{\pi}{\alpha}(\pi-|\varphi-\varphi'|)\right]\int_0^{\cosh x=t/\varrho}\frac{dx}{\cosh\left(\frac{\pi}{\alpha}x\right)-\cos\left[\frac{\pi}{\alpha}(\pi-|\varphi-\varphi'|)\right]} \\
&\quad -\frac{1}{2\alpha}\sin\left[\frac{\pi}{\alpha}(\pi+|\varphi-\varphi'|)\right]\int_0^{\cosh x=t/\varrho}\frac{dx}{\cosh\left(\frac{\pi}{\alpha}x\right)-\cos\left[\frac{\pi}{\alpha}(\pi+|\varphi-\varphi'|)\right]}.
\end{aligned}$$

Using the result

$$\int\frac{dx}{\cosh(bx)-a} = \frac{2}{b}(1-a^2)^{-\frac{1}{2}}\arctan\left[\left(\frac{1+a}{1-a}\right)^{\frac{1}{2}}\tanh\left(\frac{1}{2}bx\right)\right]$$

we obtain

$$\left.\begin{aligned}
&\frac{1}{2\pi i}\int_{c-i\infty}^{c+i\infty}\gamma^{-1}g(\varphi,\varphi')\,e^{\gamma t}\,d\gamma \\
&= -\pi^{-1}\arctan\left\{\frac{\left[t+(t^2-\varrho^2)^{\frac{1}{2}}\right]^{\frac{\pi}{\alpha}}-\varrho^{\frac{\pi}{\alpha}}}{\left[t+(t^2-\varrho^2)^{\frac{1}{2}}\right]^{\frac{\pi}{\alpha}}+\varrho^{\frac{\pi}{\alpha}}}\cdot\cot\left[\frac{\pi}{2\alpha}(\pi-|\varphi-\varphi'|)\right]\right\} \\
&\quad -\pi^{-1}\arctan\left\{\frac{\left[t+(t^2-\varrho^2)^{\frac{1}{2}}\right]^{\frac{\pi}{\alpha}}-\varrho^{\frac{\pi}{\alpha}}}{\left[t+(t^2-\varrho^2)^{\frac{1}{2}}\right]^{\frac{\pi}{\alpha}}+\varrho^{\frac{\pi}{\alpha}}}\cdot\cot\left[\frac{\pi}{2\alpha}(\pi+|\varphi-\varphi'|)\right]\right\}
\end{aligned}\right\} \tag{11}$$

for $t > \varrho$ and equal to zero for $t < \varrho$. If we now insert (3a) to (5b) (appendix) into (7) and use (10) and (11) the field $\Phi_u(t)$ which is excited by a plane pulse incident upon a perfectly reflecting wedge is determined. The result involves elementary functions only.

(b) The diffraction of a cylindrical pulse by a wedge. We investigate now the case of the diffraction of a cylindrical pulse by a perfectly

reflecting wedge. $Q(\varrho', \varphi')$ be the source point and $P(\varrho, \varphi)$ the point of observation (Fig. 2). In order to determinate the field for an arbitrary given pulse function $g(t)$ we use (6a) and any of the expressions for $\overline{F}$ listed in the appendix for the field excited by a line source. If for instance we use the expressions (1) and (2) (appendix) we have to determine the inverse LAPLACE transforms of $K_{i\lambda}(\gamma\varrho)\, K_{i\lambda}(\gamma\varrho')$ and $I_{n\frac{\pi}{\alpha}}(\gamma\varrho)\, K_{n\frac{\pi}{\alpha}}(\gamma\varrho')$ respectively. These are available from (12) and (11) (appendix)

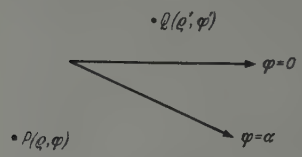


Fig. 2. Diffraction of a cylindrical pulse by a wedge

$$\left.\begin{aligned} \frac{1}{2\pi i}\int_{c-i\infty}^{c+i\infty} K_{i\lambda}(\gamma\varrho)\, K_{i\lambda}(\gamma\varrho')\, e^{\gamma t}\, d\gamma &= 0, & t<\varrho+\varrho' \\ &= \frac{1}{2}\pi\,(\varrho\varrho')^{-\frac{1}{2}} P_{i\lambda-\frac{1}{2}}\left(\frac{t^2-\varrho^2-\varrho'^2}{2\varrho\varrho'}\right), & t>\varrho+\varrho' \end{aligned}\right\} \quad (12)$$

$$\left.\begin{aligned} \frac{1}{2\pi i}\int_{c-i\infty}^{c+i\infty} I_{n\frac{\pi}{\alpha}}(\gamma\varrho)\, K_{n\frac{\pi}{\alpha}}(\gamma\varrho')\, e^{\gamma t}\, d\gamma &= 0, & 0<t<\varrho'-\varrho \\ &= \frac{1}{2}(\varrho\varrho')^{-\frac{1}{2}} P_{n\frac{\pi}{\alpha}-\frac{1}{2}}\left(\frac{\varrho^2+\varrho'^2-t^2}{2\varrho\varrho'}\right), & \varrho'-\varrho<t<\varrho'+\varrho \\ &= \pi^{-1}(\varrho,\varrho')^{-\frac{1}{2}}\cos\left(n\frac{\pi^2}{\alpha}\right) Q_{n\frac{\pi}{\alpha}-\frac{1}{2}}\left(\frac{t^2-\varrho^2-\varrho'^2}{2\varrho\varrho'}\right), & t>\varrho'+\varrho. \end{aligned}\right\} \quad (13)$$

We therefore have by virtue of (6a), (12), (13) using (1) and (2) (appendix) respectively.

$$\left.\begin{aligned} \Phi(\varrho,\varphi,\varrho',\varphi',t) = 2i\pi^{-1}(\varrho\varrho')^{-\frac{1}{2}}\int_0^\infty \frac{\sinh(\pi\lambda)}{\sinh(\alpha\lambda)} \times \\ \times\{\cosh[\lambda(\alpha-|\varphi-\varphi'|)] \mp \cosh[\lambda(\alpha-\varphi-\varphi')]\} \times \\ \times\left[\int_0^{t-\varrho-\varrho'} g(\tau)\, P_{-\frac{1}{2}+i\lambda}\left[\frac{(t-\tau)^2-\varrho^2-\varrho'^2}{2\varrho\varrho'}\right] d\tau\right] d\lambda. \end{aligned}\right\} \quad (14)$$

The inner integral in (14) is only different from zero if $t>\varrho+\varrho'$. The reason for this lies in the fact that the interchanging of the order of integration and therefore the expression (14) is only valid if $\pi \leqq |\varphi \pm \varphi'| \leqq 2\alpha-\pi$. But this is the region of the geometric shadow. Now, $t=\varrho+\varrho'$ means $T=\frac{\varrho+\varrho'}{c}$, by (4a). But this is the time which elapses until a pulse originating from the source Q arrives at an observation point P in the geometric shadow. If we use the expression (2) (appendix) for F we find by (6a) and (13) for the field at P performing the integration term by term.

$$\left.\begin{aligned}
&\Phi(\varrho,\varphi,\varrho',\varphi',t) = 2i\alpha^{-1}(\varrho\varrho')^{-\frac{1}{2}}\times\\
&\times\left[\frac{1}{2}\int\limits_{t-\varrho-\varrho'}^{t-\varrho'+\varrho} g(\tau)\sum_{n=0}^{\infty}\varepsilon_n\left\{\cos\left[n\frac{\pi}{\alpha}(\varphi-\varphi')\right]\mp\cos\left[n\frac{\pi}{\alpha}(\varphi+\varphi')\right]\right\}\times\right.\\
&\times P_{-\frac{1}{2}+n\frac{\pi}{\alpha}}\left[\frac{\varrho^2+\varrho'^2-(t-\tau)^2}{2\varrho\varrho'}\right]d\tau+\\
&+\pi^{-1}\int\limits_{0}^{t-\varrho'-\varrho} g(\tau)\sum_{n=0}^{\infty}\varepsilon_n\cos\left(\pi^2\frac{n}{\alpha}\right)\left\{\cos\left[n\frac{\pi}{\alpha}(\varphi-\varphi')\right]\mp\right.\\
&\left.\left.\mp\cos\left[n\frac{\pi}{\alpha}(\varphi+\varphi')\right]\right\}Q_{-\frac{1}{2}+n\frac{\pi}{\alpha}}\left[\frac{(t-\tau)^2-\varrho^2-\varrho'^2}{2\varrho\varrho'}\right]d\tau\right]
\end{aligned}\right\}\quad(15)$$

($\varrho' > \varrho$ and for $\varrho' < \varrho$ the same expression with ϱ and ϱ' interchanged). It may be remembered that by (1) $g(t)$ is zero for negative t. Hence only the positive part of the range of integration in (15) will give a contribution to the integral. The series under the first integral sign in (15) can be summed (13) (appendix). It does not seem possible to sum the second series in the case of an arbitrary α. But for the special case $\alpha = 2\pi$ this series can be summed likewise. We proceed now to consider this special case.

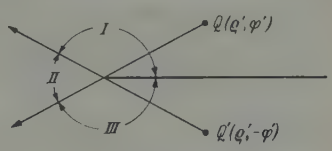


Fig. 3. Diffraction of a cylindrical pulse by a half plane

(c) The diffraction of a cylindrical pulse by a half plane. The diffraction of a cylindrical "DIRAC" pulse by a perfectly reflecting half plane has been investigated by TURNER [*14*]. The solution involved an infinite series involving LEGENDRE functions. We will investigate here the diffraction of a cylindrical pulse with an arbitrary pulse function $g(t)$ and show that for the special case of a "DIRAC" pulse the result will be elementary. We put in (15) $\alpha = 2\pi$ and obtain

$$\Phi = \Phi_1 \mp \Phi_2 + \Phi_3 \tag{16}$$

with

$$\left.\begin{aligned}
\Phi_1 = \frac{1}{2}i\pi^{-1}(\varrho\varrho')^{-\frac{1}{2}}\int\limits_{t-\varrho'-\varrho}^{t-\varrho'+\varrho} g(\tau)\sum_{n=0}^{\infty}\varepsilon_n\cos\left[\frac{n}{2}(\varphi-\varphi')\right]\times\\
\times P_{\frac{n-1}{2}}\left[\frac{\varrho^2+\varrho'^2-(t-\tau)^2}{2\varrho\varrho'}\right]d\tau
\end{aligned}\right\}\quad(17)$$

$$\left.\begin{aligned}
\Phi_2 = \frac{1}{2}i\pi^{-1}(\varrho\varrho')^{-\frac{1}{2}}\int\limits_{t-\varrho'-\varrho}^{t-\varrho'+\varrho} g(\tau)\sum_{n=0}^{\infty}\varepsilon_n\cos\left[\frac{n}{2}(\varphi+\varphi')\right]\times\\
\times P_{\frac{n-1}{2}}\left[\frac{\varrho^2+\varrho'^2-(t-\tau)^2}{2\varrho\varrho'}\right]d\tau
\end{aligned}\right\}\quad(18)$$

$$\left.\begin{aligned}\Phi_3 = i\,\pi^{-2}(\varrho\varrho')^{-\frac{1}{2}} \int\limits_0^{t-\varrho'-\varrho} g(\tau) \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \varepsilon_n \times \\ \times \{\cos[n(\varphi-\varphi')] \mp \cos[n(\varphi+\varphi')]\}\, Q_{n-\frac{1}{2}}\left[\frac{(t-\tau)^2-\varrho^2-\varrho'^2}{2\varrho\varrho'}\right] d\tau.\end{aligned}\right\} \quad (19)$$

We denote by R the distance of the observation point P from the source point Q and by R' the distance of the observation point P from the image Q' of the source point Q.

$$R = [\varrho^2 + \varrho'^2 - 2\varrho\varrho' \cos(\varphi-\varphi')]^{\frac{1}{2}} \quad (20)$$

$$R' = [\varrho^2 + \varrho'^2 - 2\varrho\varrho' \cos(\varphi+\varphi')]^{\frac{1}{2}}. \quad (21)$$

All the three series (17), (18) and (19) can be summed. Elementary expressions for Φ_1 and Φ_2 are given by (13) (appendix), while according to [*1*] vol. 1, p. 166 formula (3)

$$\sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \varepsilon_n Q_{n-\frac{1}{2}}(z) \cos(nv) = 2^{-\frac{1}{2}} \pi (z + \cos v)^{-\frac{1}{2}}. \quad (22)$$

Again, we have to distinguish 3 regions I, II, III for the point of observation $P(\varrho, \varphi)$ (see Fig. 3). Furthermore we have to distinguish 3 time intervals t_1, t_2, t_3. We can immediately establish the following expressions for Φ_1, Φ_2 and Φ_3, valid in the regions I, II, III for the time intervals t_1, t_2, t_3.

1. *Time interval* t_1: $0 < t < \varrho' - \varrho$

$$\Phi = \Phi_1 = \Phi_2 = \Phi_3 = 0 \quad \text{in region I, II, III.}$$

2. *Time interval* t_2: $\varrho' - \varrho < t < \varrho' + \varrho$

Region I
$$\begin{cases} t < R, \ \Phi_1 = 0 \\ t < R', \ \Phi_2 = 0 \\ t > R, \ \Phi_1 = i\pi^{-1} \int\limits_0^{t-R} g(\tau)\,[(t-\tau)^2 - R^2]^{-\frac{1}{2}}\, d\tau \\ t > R', \ \Phi_2 = i\pi^{-1} \int\limits_0^{t-R'} g(\tau)\,[(t-\tau)^2 - R'^2]^{-\frac{1}{2}}\, d\tau \\ \qquad \Phi_3 = 0. \end{cases}$$

Region II
$$\begin{cases} t < R, \ \Phi_1 = 0 \\ t > R, \ \Phi_1 = i\pi^{-1} \int\limits_0^{t-R} g(\tau)\,[(t-\tau)^2 - R^2]^{-\frac{1}{2}}\, d\tau \\ \qquad \Phi_2 = 0 \\ \qquad \Phi_3 = 0 \end{cases}$$

Region III $\qquad \Phi = \Phi_1 = \Phi_2 = \Phi_3 = 0.$

3. Time interval t_3: $t > \varrho' + \varrho$

$$\text{Region I}\quad \begin{cases} \Phi_1 = i\pi^{-1} \int\limits_{t-\varrho'-\varrho}^{t-R} g(\tau)\,[(t-\tau)^2 - R^2]^{-\frac{1}{2}}\,d\tau \\ \Phi_2 = i\pi^{-1} \int\limits_{t-\varrho'-\varrho}^{t-R'} g(\tau)\,[(t-\tau)^2 - R'^2)^{-\frac{1}{2}}\,d\tau \\ \Phi_3 = i\pi^{-1} \int\limits_{0}^{t-\varrho'-\varrho} g(\tau)\,\{[(t-\tau)^2 - R^2]^{-\frac{1}{2}} \mp [(t-\tau)^2 - R'^2]^{-\frac{1}{2}}\}\,d\tau. \end{cases}$$

$$\text{Region II}\quad \begin{cases} \Phi_1 = i\pi^{-1} \int\limits_{t-\varrho'-\varrho}^{t-R} g(\tau)\,[(t-\tau)^2 - R^2]^{-\frac{1}{2}}\,d\tau \\ \Phi_2 = 0 \\ \Phi_3 = i\pi^{-1} \int\limits_{0}^{t-\varrho'-\varrho} g(\tau)\,\{[(t-\tau)^2 - R^2]^{-\frac{1}{2}} \mp [(t-\tau)^2 - R'^2]^{-\frac{1}{2}}\}\,d\tau. \end{cases}$$

$$\text{Region III}\quad \begin{cases} \Phi_1 = 0 \\ \Phi_2 = 0 \\ \Phi_3 = i\pi^{-1} \int\limits_{0}^{t-\varrho'-\varrho} g(\tau)\,\{[(t-\tau)^2 - R^2]^{-\frac{1}{2}} \mp [(t-\tau)^2 - R'^2]^{-\frac{1}{2}}\}\,d\tau. \end{cases}$$

These expressions define the field (16) $\Phi(\varrho, \varphi, \varrho', \varphi', t)$ which is excited by a cylindrical pulse $g(t)$ parallel to the edge of a perfectly reflecting half plane. The upper or lower sign has to be taken according as $\Phi = 0$ or $\frac{\partial \Phi}{\partial \varphi} = 0$ on the half plane. It has to be remembered that the parameter t in the expressions above for Φ_1, Φ_2, Φ_3 represents the "reduced" time, i.e. the quotient of the time and the velocity of the time harmonic wave (see 4a).

The solution in case of a cylindrical "DIRAC" pulse follows from the preceeding expressions simply by replacing each integral by its integrand.

Appendix

Expressions for the time harmonic diffracted field

In a former paper [*11*] the problem of the diffraction of an incident plane, cylindrical or spherical wave by a perfectly reflecting wedge of an arbitrary angle α was treated. For the time harmonic two dimensional field in a point $P(\varrho, \varphi)$ due to the excitation

$$F_i = H_0^{(2)}(k\,r)\,H_0^{(2)}[k\,(\varrho^2 + \varrho'^2 - 2\varrho\,\varrho' \cos(\varphi - \varphi'))^{\frac{1}{2}}]$$

by a line source located at $Q(\varrho', \varphi')$ we derived the result (putting $k = -i\gamma$) Fig. 4

$$\left.\begin{aligned} \bar{F} = 4\,i\pi^{-2} \int\limits_0^\infty K_{i\lambda}(\gamma\varrho)\,K_{i\lambda}(\gamma\varrho')\,\frac{\sinh(\pi\lambda)}{\sinh(\alpha\lambda)} \times \\ \times\{\cosh[\lambda(\alpha - |\varphi - \varphi'|)] \mp \cosh[\lambda(\alpha - \varphi - \varphi')]\}\,d\lambda \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

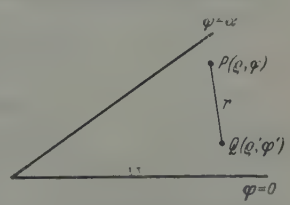


Fig. 4. Radiating source between the walls of a wedge

or the equivalent expression

$$\bar{F} = \frac{2i}{\alpha} \sum_{n=0}^{\infty} \varepsilon_n K_{n\frac{\pi}{\alpha}}(\gamma\varrho') I_{n\frac{\pi}{\alpha}}(\gamma\varrho) \left\{\cos\left[n\frac{\pi}{\alpha}(\varphi-\varphi')\right] \mp \cos\left[n\frac{\pi}{\alpha}(\varphi+\varphi')\right]\right\} \tag{2}$$

$$(\varepsilon_0 = 1,\ \varepsilon_n = 2,\ n = 1, 2, 3, \ldots)$$

for $\varrho' > \varrho$ and for $\varrho' < \varrho$ the same expression with ϱ and ϱ' interchanged. These expressions are valid for $0 \leq \varphi \leq \alpha$, $(\alpha \leq 2\pi)$. Other expressions were derived for the case of an incident plane, cylindrical and spherical wave, in case the angle α of the wedge is larger than π. Here two cases, Figs. 5 and 6 have to be distinguished. (Q' and Q'' are the images of Q with respect to the walls $\varphi = 0$ and $\varphi = \alpha$ respectively.) It was shown that for a point P belonging to one of the regions I, II, III as indicated in the Figs. 5 and 6 the following expressions are valid:

For $\alpha > \pi + \varphi'$ (case a, Fig. 5)

$$\bar{F} = f(\varphi,\varphi') \mp f(\varphi,-\varphi') + g(\varphi,\varphi') \mp g(\varphi,-\varphi') \quad \text{region I}, \tag{3a}$$

$$\bar{F} = f(\varphi,\varphi') + g(\varphi,\varphi') \mp g(\varphi,-\varphi') \quad \text{region II}, \tag{4a}$$

$$\bar{F} = g(\varphi,\varphi') \mp g(\varphi,-\varphi') \quad \text{region III}. \tag{5a}$$

For $\alpha > \pi + \varphi'$ (case b, Fig. 6)

$$\bar{F} = as \text{ in (3a)} \quad \text{region I}, \tag{3b}$$

$$\bar{F} = as \text{ in (4a)} \quad \text{region II}, \tag{4b}$$

$$\bar{F} = f(\varphi,\varphi') + f(\varphi,\varphi'+2\varphi-\alpha) + g(\varphi,\varphi') \mp g(\varphi,-\varphi') \quad \text{region III}, \tag{5b}$$

The upper or lower sign is valid according as $\bar{F} = 0$ or $\frac{\partial \bar{F}}{\partial \varphi} = 0$ on the walls of the wedge. The functions f and g in (3) to (5) are defined as

$$\left.\begin{aligned} g(\varphi,\varphi') = &-\frac{1}{2\alpha}\sin\left[\frac{\pi}{\alpha}(\pi-|\varphi-\varphi'|)\right]\int_0^\infty \frac{H(x)\,dx}{\cosh\left(\frac{\pi}{\alpha}x\right)-\cos\left[\frac{\pi}{\alpha}(\pi-|\varphi-\varphi'|)\right]} \\ &-\frac{1}{2\alpha}\sin\left[\frac{\pi}{\alpha}(\pi+|\varphi-\varphi'|)\right]\int_0^\infty \frac{H(x)\,dx}{\cosh\left(\frac{\pi}{\alpha}x\right)-\cos\left[\frac{\pi}{\alpha}(\pi+|\varphi-\varphi'|)\right]}. \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

$$f(\varphi,\varphi^1) = \begin{cases} e^{-\gamma\varrho\cos(\varphi-\varphi')} \\ \dfrac{2i}{\pi} K_0\left[\gamma(\varrho^2+\varrho'^2-2\varrho\varrho'\cos(\varphi-\varphi'))^{\frac{1}{2}}\right] \\ \dfrac{e^{-\gamma[\varrho^2+\varrho'^2-2\varrho\varrho'\cos(\varphi-\varphi')+(z-z^1)^2]^{\frac{1}{2}}}}{[\varrho^2+\varrho'^2-2\varrho\varrho'\cos(\varphi-\varphi')+(z-z^1)^2]^{\frac{1}{2}}}, \end{cases} \tag{7}$$

$$H(x) = \begin{cases} e^{-\gamma\varrho\cosh x} \\ \dfrac{2i}{\pi} K_0\left[\gamma(\varrho^2+\varrho'^2+2\varrho\varrho'\cosh x)^{\frac{1}{2}}\right] \\ \dfrac{e^{-\gamma[\varrho^2+\varrho'^2+2\varrho\varrho'\cosh x+(z-z^1)^2]^{\frac{1}{2}}}}{[\varrho^2+\varrho'^2+2\varrho\varrho'\cosh x+(z-z^1)^2]^{\frac{1}{2}}}. \end{cases} \tag{8}$$

The first, second or third expression in (7) or (8) has to be taken according as the incident time harmonic field has the form

$$e^{-ik\varrho\cos(\varphi-\varphi')}$$

$$H_0^{(2)}[k(\varrho^2+\varrho'^2-2\varrho\varrho'\cos(\varphi-\varphi'))^{\frac{1}{2}}]$$

$$\frac{e^{-ik[\varrho^2+\varrho'^2-2\varrho\varrho'\cos(\varphi-\varphi')+(z-z^1)^2]^{\frac{1}{2}}}}{[\varrho^2+\varrho'^2-2\varrho\varrho'\cos(\varphi-\varphi')+(z-z^1)^2]^{\frac{1}{2}}}$$

i.e. a plane wave, a cylindrical wave with its axis in $Q(\varrho', \varphi')$ or a spherical wave with the center in $Q(\varrho', \varphi', z^1)$ respectively. The first two cases represent a two dimensional and the last a three dimensional problem. The field is periodic of the form

$$\psi = e^{i\omega t}F. \tag{9}$$

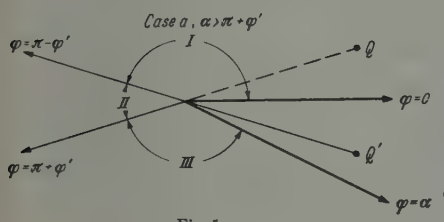


Fig. 5

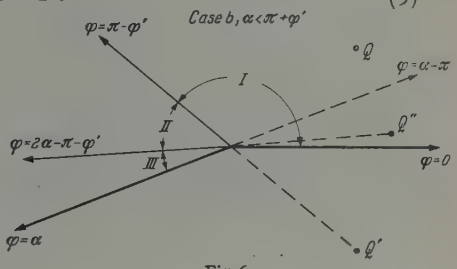


Fig. 6

Fig. 5 and 6. Radiating source between the walls of a wedge

Evaluation of two LAPLACE transforms

We start with the well known formula [*1*], vol. 2, p. 96, formula (57).

$$I_\nu(bs)\,K_\nu(as) = \int_0^\infty v\,(v^2+s^2)^{-1}\,J_\nu(av)\,J_\nu(bv)\,dv \tag{10}$$

$$a \geqq b,\ Re(\nu) > -1.$$

In the integrand of (10) we substitute

$$v\,(v^2+s^2)^{-1} = \int_0^\infty e^{-st}\sin(vt)\,dt.$$

Then

$$I_\nu(bs)\,K_\nu(as) = \int_0^\infty e^{-st}\,[J_\nu(av)\,J_\nu(bv)\sin(vt)\,dv]\,dt.$$

The inner integral is known [*2*] vol. 1, p. 102, formula (27)

$$\begin{aligned}\int_0^\infty J_\nu(av)\,J_\nu(bv)\sin(vt)\,dv &= 0 && 0<t<a-b\\ &= \frac{1}{2}(ab)^{-\frac{1}{2}}P_{\nu-\frac{1}{2}}\left(\frac{a^2+b^2-t^2}{2ab}\right), && a-b<t<a+b\\ &= \pi^{-1}(ab)^{-\frac{1}{2}}\cos(\pi\nu)\,Q_{\nu-\frac{1}{2}}\left(\frac{t^2-a^2-b^2}{2ab}\right), && t>a+b.\end{aligned}$$

[Here $P_{\nu-\frac{1}{2}}(z)$ and $Q_{\nu-\frac{1}{2}}(z)$ are the first and second LEGENDRE functions respectively.] We obtain therefore

$$\left.\begin{aligned} I_\nu(bs)\,K_\nu(as) = \frac{1}{2}(ab)^{-\frac{1}{2}} \int_{a-b}^{a+b} P_{\nu-\frac{1}{2}}\left(\frac{a^2+b^2-t^2}{2ab}\right) e^{-st}\,dt\, + \\ + \pi^{-1}(ab)^{-\frac{1}{2}} \cos(\pi\nu) \int_{a+b}^{\infty} Q_{\nu-\frac{1}{2}}\left(\frac{t^2-a^2-b^2}{2ab}\right) e^{-st}\,dt. \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

If in (11) we replace ν by $-\nu$ and subtract the resulting equation from (11) we get

$$K_\nu(as)\,[I_{-\nu}(bs) - I_\nu(bs)] = \pi^{-1}(ab)^{-\frac{1}{2}} \cos(\pi\nu) \times$$
$$\times \int_{a+b}^{\infty} \left[Q_{-\nu-\frac{1}{2}}\left(\frac{t^2-a^2-b^2}{2ab}\right) - Q_{\nu-\frac{1}{2}}\left(\frac{t^2-a^2-b^2}{2ab}\right)\right] e^{-st}\,dt.$$

Since $I_{-\nu}(z) - I_\nu(z) = 2\pi^{-1}\sin(\pi\nu)\,K_\nu(z)$ and

$$[Q_{-\nu-\frac{1}{2}}(z) - Q_{\nu-\frac{1}{2}}(z)]\cos(\pi\nu) = \pi\sin(\pi\nu)\,P_{\nu-\frac{1}{2}}(z)$$

[*1*] vol. 1, p. 140, formula (3), we obtain

$$K_\nu(as)\,K_\nu(bs) = \frac{1}{2}\pi(ab)^{-\frac{1}{2}} \int_{a+b}^{\infty} P_{\nu-\frac{1}{2}}\left(\frac{t^2-a^2-b^2}{2ab}\right) e^{-st}\,dt. \tag{12}$$

Summation of a series involving LEGENDRE functions

We establish the formula

$$\left.\begin{aligned} \sum_{n=0}^{\infty} \varepsilon_n P_{-\frac{1}{2}+n\frac{\pi}{\alpha}}(\cos u)\cos\left(\frac{\pi}{\alpha}nv\right) &= 2^{\frac{1}{2}}\pi^{-1}\alpha\,(\cos v - \cos u)^{-\frac{1}{2}}, && -u < v < u \\ &= 0, && u < v < 2\alpha - u \end{aligned}\right\} \tag{13}$$

(ε_n is NEUMANN's number $\varepsilon_0 = 1$, $\varepsilon_n = 2$ for $n \geq 1$).

This is a FOURIER series with respect to v with the period $v = 2\alpha$. In order to prove (13) we start with the function

$$\left.\begin{aligned} f(v) &= (\cos v - \cos u)^{-\frac{1}{2}} && -u < v < u \\ &= 0 && \text{otherwise.} \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

If we regard this function as an even periodic function with the period 2α we have by FOURIER's theorem

$$f(v) = \sum_{n=0}^{\infty} A_n \cos\left(\frac{\pi}{\alpha}nv\right),$$

with

$$A_n = \frac{\varepsilon_n}{2\alpha} \int_{-\alpha}^{\alpha} f(v)\cos\left(\frac{\pi}{\alpha}nv\right) dv.$$

Therefore by (14) if $\alpha \geq u$

$$A_n = \frac{\varepsilon_n}{2\alpha} \int_{-u}^{u} (\cos v - \cos u)^{-\frac{1}{2}} \cos\left(\frac{\pi}{\alpha} n v\right) dv .$$

This integral is known [*1*] vol. 1, p. 159, formula (27)

$$A_n = \varepsilon_n \alpha^{-1} 2^{-\frac{1}{2}} \pi P_{-\frac{1}{2}+n\frac{\pi}{\alpha}} (\cos u) .$$

This proves (13).

References

[*1*] Erdelyi, A. et al.: Higher transcendental functions, 3 vols. 1953, 1954. — [*2*] Erdelyi, A. et al.: Tables of integral transforms, 2 vols. 1954, 1955. — [*3*] Friedlander, F. G.: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **186**, 322—351 (1946). — [*4*] Friedlander, F. G.: Quart. J. Mech. Appl. Math. **4**, 344—357 (1951). — [*5*] Kay, I.: Comm. Pure a. Appl. Math. **6**, 419—434 (1953). — [*6*] Keller, J. B., and A. Blank: Comm. Pure a. Appl. Math. **4**, 75—94 (1951). — [*7*] Kontorovich, M. J., and N. N. Lebedev: J. of Phys. Moscow **1**, 229—241 (1939). — [*8*] Lamb, H.: Proc. Lond. Math. Soc. **8**, 422—437 (1910). — [*9*] Miles, J. W.: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **212**, 543—547 (1952). — [*10*] Miles, J. W.: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **212**, 547—551 (1952). — [*11*] Oberhettinger, F.: Comm. Pure a. Appl. Math. **7**, 551—563 (1954). — [*12*] Sommerfeld, A.: Math. Ann. **47**, 317—341 (1896). — [*13*] Sommerfeld, A.: Z. Math. u. Phys. **46**, 11—97 (1901). — [*14*] Turner, R. D.: Quart. Appl. Math. **14**, 63—73 (1956).

Zeitschrift für Physik, Bd. 146, S. 436—446 (1956)

Aus dem Institut für Angewandte Physik der Universität Hamburg

Die Elektronenemission bei der Oxydation mechanisch bearbeiteter Metalloberflächen *

Von

J. Lohff

Mit 5 Figuren im Text

(Eingegangen am 26. Juli 1956)

Die Elektronenemission mechanisch bearbeiteter Metalloberflächen wurde mit einem Sekundärelektronenvervielfacher untersucht. Eine Reihe chemisch aktiver Metalle emittiert nach der Oberflächenbearbeitung mit einer Stahlbürste Elektronenströme, deren Intensitäten wesentlich vom Sauerstoffdruck, nicht dagegen vom Stickstoffdruck im Rezipienten abhängen. Bei höheren Temperaturen sind die Intensitäten geringer. Die Emission in Abhängigkeit von der Zeit nach der Bearbeitung steigt zunächst an, um nach dem Überschreiten eines Maximums abzuklingen. Eine Röntgen- und UV-Bestrahlung liefert praktisch keine Nachströme. Die Ergebnisse sprechen gegen die Übertragung der „Haftstellentheorie" von den Nichtmetallen auf die Vorgänge bei der Metalloxydation.

1. Einleitung

Zahlreiche nichtmetallische Kristalle emittieren nach einer mechanischen Bearbeitung und als Folge einer Bestrahlung einen zeitlich abklingenden Elektronenstrom[1]. Diese Emission rührt nach neueren Arbeiten[2,3,4] von Störniveaus im Kristallgitter her, welche durch die Bearbeitung oder die Bestrahlung geschaffen bzw. mit Elektronen aufgefüllt werden. Aus diesen dicht unter dem Leitungsband gelegenen Energieniveaus sollen die Elektronen thermisch in das Leitungsband gelangen und dann entweder strahlungslos oder unter der Aussendung von Lumineszenzlicht in tiefer gelegene Niveaus fallen oder aber als „Nachemission" aus dem Kristall austreten können. Das zeitliche Abklingen der Emission bei konstanter Temperatur wird durch die allmähliche Entleerung der Störniveaus erklärt. Der eigentliche Emissionsvorgang, d.h. der Austritt der Elektronen aus dem Leitungsband, ist freilich noch ungeklärt. Diese Vorstellungen werden gestützt durch die Beobachtung, daß bei einer Erwärmung Maxima der Emission auftreten,

---

* Auszugsweise vorgetragen auf dem Internationalen Kolloquium über Halbleiter und Phosphore, Garmisch-Partenkirchen 1956.

[1] Kramer, J.: Z. Physik **128**, 538 (1950); **129**, 34 (1951); **133**, 629 (1952).

[2] Lepper, J.: Z. Naturforsch. **10a**, 47 (1955).

[3] Bohun, A.: Czechosl. J. Phys. **4**, 88, 89, 91, 139 (1954); **5**, 64, 224, 429 (1955); **6**, 141, 198 (1956).

[4] Nassenstein, H.: Z. Naturforsch. **10a**, 944 (1955).

welche bei Kristallen, die gleichzeitig eine Thermolumineszenz zeigen, denselben Verlauf in Abhängigkeit von der Temperatur wie die Lumineszenz haben. Daraus wird geschlossen, daß für die Lumineszenz und die Elektronenemission dieselben Haftstellen verantwortlich sind.

Die mechanische Bearbeitung einer Reihe von Metallen liefert ebenfalls eine zeitlich abklingende Elektronenemission (vgl. [5]). In einigen der zuletzt erschienenen Veröffentlichungen[6,7,8] wird diese in gleicher Weise wie bei den Nichtmetallen durch die Annahme von Störniveaus in der die Metalloberfläche bedeckenden Oxydschicht gedeutet. Dagegen halten andere Autoren ([9,10], sowie I) den Chemisorptions- bzw. Oxydationsvorgang an der durch die Bearbeitung freigelegten Metalloberfläche für den Energielieferanten der Emission.

Die folgenden Untersuchungen sollen die Frage klären, ob die „Haftstellentheorie" in der oben dargestellten Gestalt auf die Emission der Metalle übertragen werden kann, oder ob chemische Reaktionen die Elektronenemission zur Folge haben.

2. Die Meßergebnisse

Emission mechanisch bearbeiteter Metalloberflächen

a) Abhängigkeit von der Gasatmosphäre. Die Versuchsapparatur ist in (I) genauer beschrieben. Zum Nachweis der Elektronen diente eine Anordnung mit einem Sekundärelektronenvervielfacher, deren Nulleffekt kleiner als 1 Impuls/sec war. Die mittlere Zahl der Vervielfacherimpulse in der Sekunde zeigte ein Mittelwertmesser an. Um die Abhängigkeit der Emission von der Gasatmosphäre zu untersuchen, konnte durch ein Nadelventil Gas aus einer Stahlflasche in den an der Pumpe liegenden Rezipienten eingelassen und bei ständiger Gaszufuhr ein konstanter Gasdruck aufrechterhalten werden. Der Druck wurde mit einem Ionisationsmanometer gemessen. Die Bearbeitung erfolgte bei diesem Druck.

Einige chemisch aktive Metalle emittieren nach kurzzeitiger Bearbeitung (0,5 bis 1 sec) mit einer Stahlbürste zeitlich abklingende Elektronenströme. Wie bereits in (I) angedeutet wurde, zeigt diese Emission eine Abhängigkeit vom Sauerstoffdruck, die im folgenden an Hand von Beispielen genauer beschrieben wird.

Aluminium. Der Nachstrom von Aluminium erhöht sich bei einem Sauerstoffdruck von $5 \cdot 10^{-5}$ Torr um mehr als das 10fache gegenüber

[5] Lohff, J., u. H. Raether: Naturwiss. **42**, 66 (1955). — Z. Physik **142**, 310 (1955). Im folgenden mit (I) zitiert.

[6] Nassenstein, H.: Z. Naturforsch. **10a**, 944 (1955).

[7] Bohun, A.: Czechosl. J. Phys. **5**, 100 (1955).

[8] Seeger, K.: Z. Physik **141**, 221 (1955).

[9] Haxel, O., F. G. Houtermans u. K. Seeger: Z. Physik **130**, 109 (1951).

[10] Seidl, R., u. F. Roubinek: Czechosl. J. Phys. **2**, 84 (1953); **3**, 309 (1953); **4**, 131 (1954).

der Emission bei 0,5 bis $1 \cdot 10^{-5}$ Torr ohne Sauerstoffzufuhr. Fig. 1 zeigt die Emission in Abhängigkeit von der Zeit nach der Bearbeitung*. Während bei niedrigen Drukken eine geringe Sauerstoffmenge bereits eine erhebliche Intensitätserhöhung liefert, ist bei Drucken über $5 \cdot 10^{-5}$ Torr O_2 in den Grenzen der Reproduzierbarkeit keine wesentliche Druckabhängigkeit mehr festzustellen. Bei der Abklingkurve für $7 \cdot 10^{-6}$ Torr deutet sich am Anfang ein Maximum der Intensität an. Diese Beobachtung soll im Abschnitt b genauer betrachtet werden.

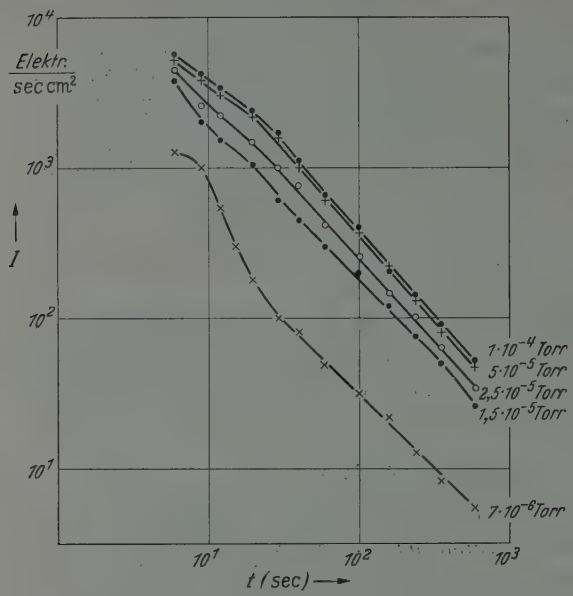


Fig. 1. Emission von Aluminium in Abhängigkeit von der Zeit nach der Bearbeitung mit einer Stahlbürste bei 22° C und verschiedenen Sauerstoffdrucken

Bearbeitet man die Probe zunächst bei einem höheren Sauerstoffdruck und unterbricht nach einer Weile die Sauerstoffzufuhr, so bricht der zum Anfangsdruck gehörige Abklingvorgang ab. Die Emission sinkt qualitativ in gleicher Weise wie der Druck des Sauerstoffs, welcher in einigen Sekunden abgepumpt ist. Fig. 2 zeigt dieses Verhalten beim Aluminium.

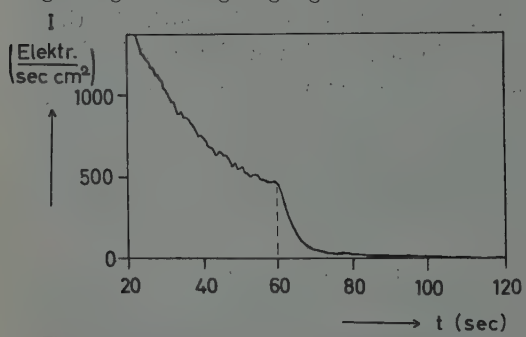


Fig. 2. Emission von Aluminium nach der Bearbeitung mit einer Stahlbürste bei 22° C. Der Sauerstoffdruck betrug für $t < 60$ sec $5 \cdot 10^{-4}$ Torr, während in der Zeit $t > 60$ sec der Rezipient bei geschlossenem Nadelventil auf etwa $1 \cdot 10^{-5}$ Torr evakuiert wurde. Registrierkurve des Lichtpunkt-Linienschreibers

Zink. Zink emittiert erst beim Einlassen von Sauerstoff meßbar Elektronen (Fig. 3). Die Intensitäten sind besonders am Anfang stark druckabhängig. Die

* Die eingetragenen Drucke sind die gemessenen Totaldrucke im Rezipienten. Da der Sauerstoffpartialdruck des Restgases von $7 \cdot 10^{-6}$ Torr nicht bekannt ist, sind auch die anderen Druckangaben im Hinblick auf den Sauerstoffpartialdruck um diesen Wert unsicher.

Emission klingt sehr viel schneller ab als beim Aluminium. Auch hier ist bei kleineren Drucken ein Intensitätsmaximum am Anfang zu erkennen. Läßt man dagegen $5 \cdot 10^{-4}$ Torr Stickstoff ein, so erhält man beim Zink keine Emission.

Weitere Metalle. Eine Abhängigkeit der Emission vom Sauerstoffdruck ergibt sich ebenfalls bei Pb, Mg und Be. Dagegen liefert eine Bearbeitung von Fe*, Cu, Ag, Au und Pt mit der Stahlbürste weder im Vakuum von etwa $1 \cdot 10^{-5}$ Torr noch bei Sauerstoffdrucken bis zu $5 \cdot 10^{-4}$ Torr nennenswerte Elektronenströme (10 sec nach der Bearbeitung weniger als 2 Elektronen/sec cm²). Bemerkenswert ist die Feststellung, daß Eisenproben im Vakuum und in einer Sauerstoffatmosphäre von $5 \cdot 10^{-4}$ Torr auch bei Temperaturen bis zu 400° C praktisch nicht emittieren. Dennoch oxydiert das bei 400° C bearbeitete Eisen unter der Einwirkung des Sauerstoffs. Nach dem Abkühlen im Vakuum ist die Oberfläche mit einer blaugrauen Anlaufschicht bedeckt.

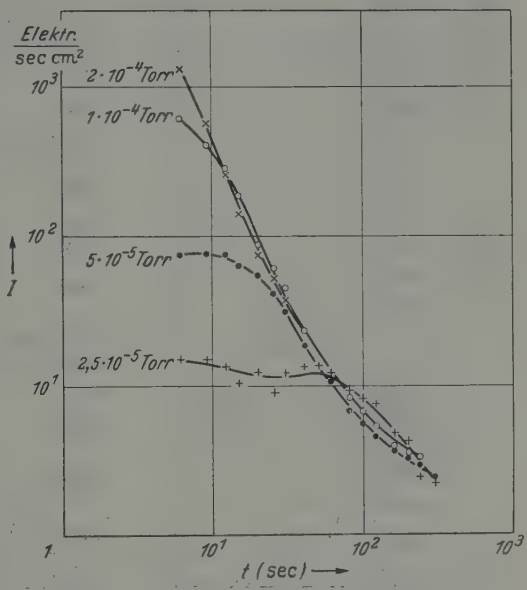


Fig. 3. Emission von Zink in Abhängigkeit von der Zeit nach der Bearbeitung mit einer Stahlbürste bei 22° C und verschiedenen Sauerstoffdrucken

Schmirgel. In einer früheren Arbeit (I) zeigte sich, daß eine Bearbeitung mit Schmirgelpapier (Korundpapier) stets eine Emission zur Folge hat. Diese geht von den auf den Proben zurückgebliebenen Schmirgelkörnern aus. Im Gegensatz zur Emission gebürsteter Metalloberflächen ändert sich die Emission der Schmirgelkörner nicht beim Einlassen von Sauerstoff. Da Korund mit der Gasatmosphäre nicht chemisch reagiert, ist dieses Verhalten verständlich.

b) Zeitlicher Verlauf kurz nach der Bearbeitung. Wie im vorigen Abschnitt angedeutet wurde, überschreitet die Emission einiger Metalle kurz nach der Bearbeitung ein Maximum. Um diesen schnell ablaufenden

* Die in (I) angedeutete Emission des Eisens bei Sauerstoffzugabe hat sich nicht bestätigt.

Vorgang verfolgen zu können, wurde an den Mittelwertmesser ein Lichtpunkt-Linienschreiber (Fa. Hartmann & Braun) angeschlossen, welcher den zeitlichen Verlauf der Intensität auf photographischem Papier

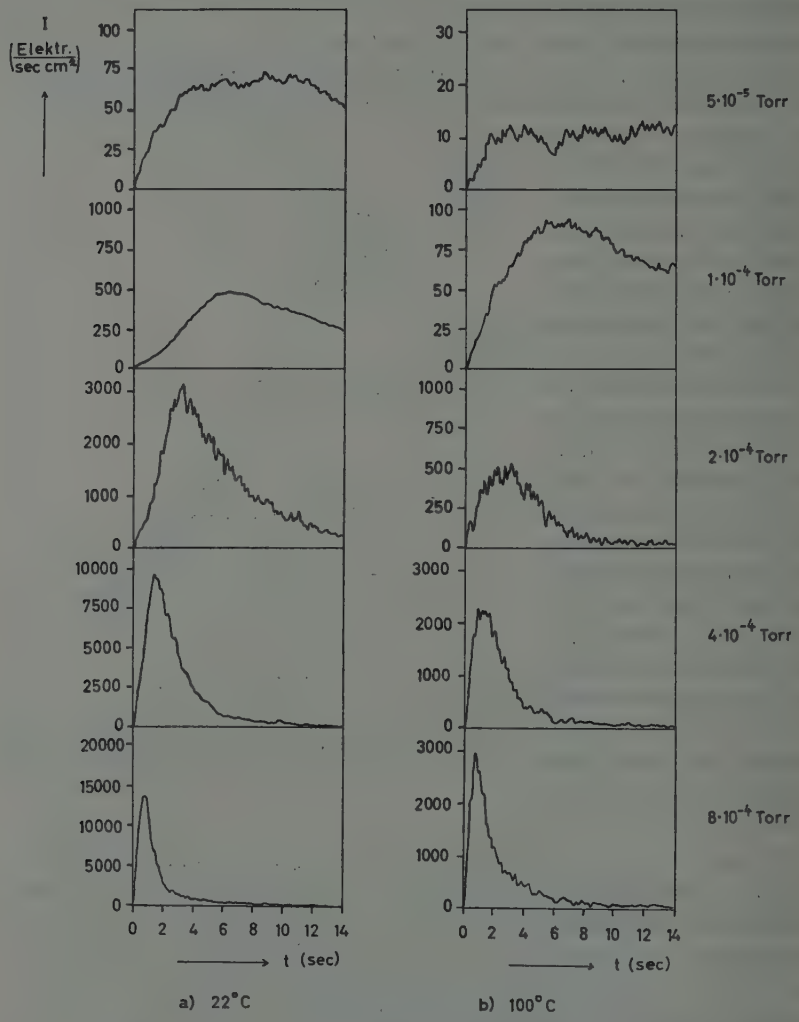


Fig. 4 a u. b. Emission von Zink nach der Bearbeitung mit einer Stahlbürste bei verschiedenen Sauerstoffdrucken (Druckangaben rechts neben den Kurven). Registrierkurven des Lichtpunkt-Linienschreibers

registrierte. Es wurde stets eine Zeitkonstante eingeschaltet, welche klein gegen die Zeit bis zum Erreichen des Maximums war.

Die Registrierkurven der Emission von Al, Zn und Pb zeigen unmittelbar nach der Bearbeitung einen Anstieg, welchem nach Über-

schreiten eines Maximums der Abfall folgt, wie er in den Fig. 1 und 3 beschrieben ist. Sowohl die Höhe als auch die Lage des Maximums hängen vom Sauerstoffdruck und dem betreffenden Metall ab. Bei Be und Mg war kein Maximum festzustellen, da offenbar der Anstieg so schnell erfolgt, daß er nicht zu registrieren war.

Als Beispiel zeigt Fig. 4a die Registrierkurven von Zink bei Zimmertemperatur. Mit wachsendem Druck vergrößert sich die Intensität im Maximum, und es wird das Maximum in kürzerer Zeit erreicht. Fig. 5a gibt die Intensitäten im Maximum

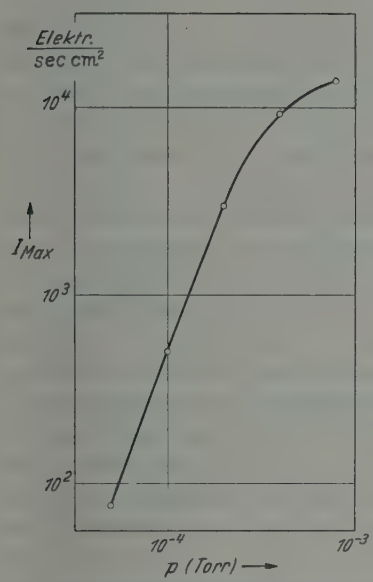


Fig. 5a. Intensitäten im Maximum der Emission von Zink bei 22° C in Abhängigkeit vom Sauerstoffdruck

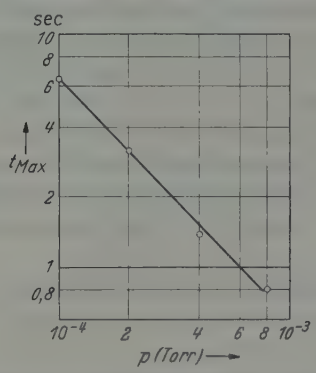


Fig. 5b Zeit t_{Max} bis zum Erreichen des Maximums der Emission von Zink bei 22° C in Abhängigkeit vom Sauerstoffdruck

in Abhängigkeit vom Sauerstoffdruck p wieder. Ein einfaches Gesetz ist nicht zu erkennen. In Fig. 5b ist die Zeit t_{Max} vom Ende der Bearbeitung bis zum Erreichen des Maximums in Abhängigkeit von p aufgetragen*. Es ist recht genau das Gesetz

$$t_{Max} = 6{,}4 \cdot 10^{-4} \cdot 1/p \qquad (p \text{ in Torr})$$

erfüllt.

c) Abhängigkeit von der Temperatur. Mit Hilfe einer Heizwicklung waren die Proben zu erwärmen. Die Temperaturmessung erfolgte mit einem Thermoelement.

Erhöht man die Temperatur der Zinkprobe auf 100° C und wiederholt darauf die Versuche, so nehmen die Intensitäten erheblich ab, während die Lage der Maxima im Rahmen der Reproduzierbarkeit erhalten bleibt

* Der Wert von t_{Max} bei $5 \cdot 10^{-5}$ Torr O_2 ist nicht berücksichtigt, da das Maximum nicht gut ausgeprägt ist.

(Fig. 4b). Temperaturversuche dieser Art wurden außerdem an Al und Pb durchgeführt, wo die Tendenz dieselbe ist.

Emission nach einer Bestrahlung

Fenster aus PVC-Folie bzw. Quarzglas gestatteten die Bestrahlung mit Röntgenstrahlen bzw. UV-Licht.

Nach dem Abklingen der durch die Bearbeitung verursachten Emission wurden Aluminiumproben mit Röntgenstrahlen 5 min lang bestrahlt (W-Anode, 40 kV, 20 mA, Be-Fenster, Dosis etwa 10^5 r). Sowohl im Vakuum als auch bei einem Sauerstoffdruck von $5 \cdot 10^{-4}$ Torr ist die Nachemission sehr gering und liegt schon 30 sec nach dem Ende der Bestrahlung in der Größenordnung des Nulleffektes. Eine bei 400° C 1 Std an der Luft geglühte, also kräftig oxydierte Al-Probe liefert zwar etwas größere Nachströme (vgl. auch [11]), doch sind die Intensitäten auch hier nicht mit der Emission nach einer Bearbeitung zu vergleichen. Sie liegen nur wenig über dem Nulleffekt (30 sec nach der Bestrahlung etwa 1 Elektron/sec cm²). Dagegen emittiert eine geschmirgelte Al-Probe nach der Bestrahlung erheblich. Die Verunreinigung mit Schmirgelkörnern täuscht also auch hier eine Emission des Metalls vor (vgl. auch [12]).

Eine an der Luft blank geschabte Silberfolie emittierte nach der Bestrahlung mit etwa $5 \cdot 10^5$ r im Vakuum und bei Sauerstoffzugabe ebenfalls praktisch nicht (30 sec nach der Bestrahlung weniger als 2 Elektronen/sec cm²). Die in [13] gefundenen hohen Intensitäten ließen sich nicht erzielen.

Die Bestrahlung einer Al-Probe nach dem Abklingen der durch die Bearbeitung verursachten Emission mit UV-Licht (Hg-Brenner S 81 der Fa. Heraeus) von 5 min Dauer liefert im Vakuum und bei Sauerstoffzugabe nur sehr geringe Nachströme. Diese betragen 10 sec nach dem Ende der Bestrahlung höchstens 2 Elektronen/sec cm² und liegen nach 60 sec bereits in der Größenordnung des Nulleffektes.

3. Diskussion der Meßergebnisse

Welche Schlüsse sind daraus in Hinblick auf die anfangs erwähnten Deutungsversuche zu ziehen? Die Beobachtung, daß Zink im Vakuum nicht emittiert, zeigt, daß eine mechanische Bearbeitung der Oberfläche allein keine Emission zur Folge hat*. Der chemisch aktive Sauerstoff ruft die Emission hervor, nicht dagegen der inerte Stickstoff. Der Aufbau

* Elektronen werden nur bei der plastischen Verformung von noch unverformten Zink-Einkristallen emittiert[14].

[11] Kusterer, W., u. O. Bruna: Anz. österr. Akad. Wiss. **4**, 48 (1955).

[12] Kusterer, W., u. O. Bruna: Anz. österr. Akad. Wiss. **4**, 48 (1955).

[13] Seeger, K.: Z. Physik **135**, 152 (1953).

[14] Lohff, J.: Z. Physik **145**, 504 (1956).

einer Oxydschicht auf der durch die Bearbeitung freigelegten Oberfläche ist somit für das Zustandekommen einer Elektronenemission notwendig. Die Versuche mit Eisen zeigen jedoch, daß nicht alle Metalle bei der Oxydation Elektronen emittieren.

Die Feststellung, daß die Emission beim Ablassen des Sauerstoffs sich ungefähr mit der Druckabnahme im Rezipienten verringert, spricht gegen die „Haftstellentheorie" in der anfangs erwähnten einfachen Gestalt. Nach dieser soll das Abklingen allein durch die thermische Entleerung der Haftstellen, unabhängig von der die Proben umgebenden Gasatmosphäre, gesteuert werden. Die Emission tritt jedoch nur dann auf, wenn neues Oxyd gebildet wird.

In Einklang mit den in der Einleitung erwähnten Versuchen an Nichtmetallen steht die Beobachtung, daß die Emission von Schmirgelkörnern unabhängig von der Gasatmosphäre ist und durch eine Röntgenbestrahlung angeregt werden kann. Die Emission der Nichtmetalle hat daher offenbar noch andere Ursachen als die Emission bei der Oxydation der Metalle.

Die Versuchsergebnisse reichen für eine vollständige Deutung der Vorgänge an der oxydierenden Metalloberfläche vorläufig nicht aus. Aus dem zeitlichen Verlauf der Emission könnte man jedoch folgende Vorstellung ableiten:

Mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit w wird bei der Oxydation eines Metallatoms ein Elektron emittiert. Die Energie für den Austritt des Elektrons könnte von der Bildungsenergie geliefert werden*. Dann ist

$$I = w \cdot \frac{dN}{dt},$$

wo I der Emissionsstrom und dN/dt die Zahl der in der Sekunde erfolgenden Oxydationsprozesse ist.

Wir machen folgende Annahmen**:

1. Die Oxydbildung an der Oberfläche setze an Keimen ein, welche sich proportional zum Sauerstoffdruck p und zur Zeit t nach der Bearbeitung *in* der Oberfläche ausbreiten:

$$R(t) = a\,p\,t, \tag{1}$$

wo $R(t)$ der Radius der zur Zeit t um einen Keim mit Oxyd bedeckten Fläche und a eine Konstante ist. Der Abstand eines Punktes auf dieser Fläche vom Zentrum sei r.

* Wie weit der für Kristalloberflächen geprägte Begriff der Austrittsarbeit für diesen lokalen Vorgang verwendbar ist, läßt sich vorerst nicht beurteilen.

** Da über die Bildung dünner Oxydschichten bei Zimmertemperatur und so niedrigen Drucken nur wenig bekannt ist, sind Vergleiche mit anderen Versuchen nicht möglich.

2. Auf der so gebildeten ersten Oxydlage wachse die Oxydschicht auf. Hierfür sind je nach dem Metall, der Temperatur usw. sehr verschiedene Aufbaugesetze bekannt (s. z. B. [15]). Als Wachstumsgesetz werde der Spezialfall des logarithmischen Anlaufgesetzes angenommen. Dann gilt am Orte $r = a\,p\,t_1$ für die Schichtdicke D:

$$D(t, t_1) = D_0 \ln\left(1 + \frac{t - t_1}{t_0}\right), \tag{2}$$

wo t_1 der Zeitpunkt ist, in welchem am Orte r die Oxydation begann, während D_0 und t_0 Konstanten sind.

Mit diesen Annahmen ist die Zahl der in der Zeiteinheit erfolgenden Oxydationsprozesse

$$\frac{dN}{dt} = b\,Z \int_F \frac{dD}{dt}\,dF. \tag{3}$$

(Z = Anzahl der Keime, b = Konstante.) Die Integration erstreckt sich über die um einen Keim gebildete Oxydfläche.

Das Wachstum in der Oberfläche hört auf, wenn die um die Keime gebildeten Flächen aneinanderstoßen. Dieser Zeitpunkt T ist ungefähr gegeben durch:

$$Z\,\pi\,R(T)^2 = Z\,\pi\,a^2\,p^2\,T^2 = F_0 \quad \text{(gesamte bearbeitete Fläche)}. \tag{4}$$

Solange die Oxydflächen noch klein sind, so daß sie sich nicht berühren ($t < T$), so ergibt sich unter Verwendung von (1) und (2):

$$\frac{dN}{dt} = b\,Z\,2\pi\,a^2\,p^2\,D_0 \int_0^t \frac{t_1\,dt_1}{t + t_0 - t_1} \tag{5}$$

oder

$$\frac{dN}{dt} = b\,Z\,2\pi\,a^2\,p^2\,D_0\,t_0 \left[\left(1 + \frac{t}{t_0}\right)\ln\left(1 + \frac{t}{t_0}\right) - \frac{t}{t_0}\right]. \tag{6}$$

Die Oxydationsrate nimmt mit der Zeit zu. Am Anfang ($t \ll t_0$) liefert die Entwicklung nach t/t_0:

$$\frac{dN}{dt} \approx \frac{b\,Z\,\pi\,a^2\,p^2\,D_0}{t_0} \cdot t^2, \tag{7}$$

also einen quadratischen Anstieg mit der Zeit, der wesentlich durch das Wachstum *in* der Oberfläche bedingt ist.

---

[15] Hauffe, K.: Reaktionen in und an festen Stoffen. Berlin: Springer 1955

Ist die Oberfläche mit Oxyd bedeckt ($t > T$), so wird:

$$\frac{dN}{dt} = b\,Z\,2\pi\,a^2\,p^2\,D_0 \int_0^T \frac{t_1\,dt_1}{t + t_0 - t_1} \tag{8}$$

oder

$$\frac{dN}{dt} = b\,Z\,2\pi\,a^2\,p^2\,D_0 \cdot \left[-(t + t_0)\ln\left(1 - \frac{T}{t + t_0}\right) - T\right]. \tag{9}$$

Für $t + t_0 \gg T$ liefert die Entwicklung nach $\frac{T}{t + t_0}$:

$$\frac{dN}{dt} \approx b\,Z\,\pi\,a^2\,p^2\,D_0\,T^2 \cdot \frac{1}{t + t_0} \tag{10}$$

bzw. bei Berücksichtigung von (4) und wenn $t \gg t_0$:

$$\frac{dN}{dt} \approx b\,F_0\,D_0 \cdot \frac{1}{t}. \tag{11}$$

Die Oxydationsrate nimmt für $t > T$ zeitlich ab. Das hier hergeleitete Abklinggesetz ist beim Aluminium in einiger Entfernung vom Maximum ungefähr erfüllt*. Andere Wachstumsgesetze $D(t, t_1)$ hätten andere Abklinggesetze ergeben, doch wird der Grundgehalt der Überlegungen davon nicht berührt. Die Intensitäten sind proportional zur durch die Bearbeitung freigelegten Fläche F_0. Dadurch ist die relativ schlechte Reproduzierbarkeit der Intensitäten (Unsicherheit Größenordnung Faktor 2) zu erklären, denn die Bearbeitungsstärke ist schlecht reproduzierbar.

Die Beschreibung ist für $t \approx T$ sicher nicht gut, da das Zusammenwachsen der Oxydflächen mathematisch nicht einfach zu beschreiben ist. Die Intensitäten im Maximum, in dem der Anstieg der Oxydationsrate in den Abfall übergeht, sind daher aus den Gln. (6) und (9) nicht zu entnehmen. Immerhin ist aus der Proportionalität der Oxydationsrate zu p^2 sowie zu der vielleicht druckabhängigen Konstanten D_0 ein Anwachsen mit dem Druck ersichtlich. Der Zeitpunkt t_{Max}, wo die Oxydationsrate ihr Maximum überschreitet, wird aber doch ungefähr durch die nach (4) definierte Zeit T gegeben sein**. Somit erhält man aus (4):

$$t_{\text{Max}} \approx \sqrt{\frac{1}{\pi\,a^2}} \cdot \sqrt{\frac{F_0}{Z}} \cdot \frac{1}{p}. \tag{12}$$

Das durch die Messungen gefundene Gesetz

$$t_{\text{Max}} = \frac{\text{const}}{p} \tag{13}$$

* Die Druckabhängigkeit der Emission könnte durch eine Druckabhängigkeit der Konstanten D_0 beschrieben werden.

** Da $D(t, t_1)$ in (4) nicht enthalten ist, sind die Aussagen über t_{Max} unabhängig vom Wachstumsgesetz der Oxydschicht.

ist damit abgeleitet, sofern Z/F_0, die Zahl der Keime in der Flächeneinheit, bei den Versuchen konstant ist. Da t_{Max} bei nicht allzu kleinen Zeiten bis auf etwa $\pm 10\%$ reproduzierbar ist, muß diese Forderung ungefähr erfüllt sein.

Der zeitliche Intensitätsverlauf der Emission läßt sich also durch diese Überlegungen qualitativ richtig beschreiben. Die Abnahme der Intensität mit wachsender Temperatur ist jedoch nicht ohne weiteres verständlich, da die Oxydationsrate im allgemeinen mit der Temperatur zunimmt. Um diese Beobachtung zu verstehen, muß man annehmen, daß die Wahrscheinlichkeit w für die Emission eines Elektrons mit zunehmender Temperatur dadurch abnimmt, daß das Elektron seine Energie an die Gitterschwingungen infolge der mit zunehmender Temperatur wachsenden Wechselwirkung mit dem Gitter abgibt und daher nicht mehr aus der Oberfläche austritt.

Herrn Professor Dr. H. Raether danke ich für die Anregung und ständige Förderung dieser Arbeit, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Überlassung von Meßgeräten.

Zeitschrift für Physik, Bd. 146, S. 447—450 (1956)

Aus dem Scientific Research Institute, Tokio (Japan)

Zur Elektronenbeugung mit verschiedenen Wellenlängen

Von

SHIGETO YAMAGUCHI

Mit 3 Figuren im Text

(Eingegangen am 20. Juni 1956)

Beobachtung der Intensitätsänderungen der Elektroneninterferenz, wie sie sich infolge Veränderungen der Elektronenwellenlänge von 0,02 bis 0,05 Å ergeben, führt zur Abschätzung der Netzebenenanhäufungen (500 bis 5000 Å) in Kristallen. Intensitätsangaben der Röntgenstrahlenbeugung sind vergleichbar nur mit denen auf Elektronendiagrammen, die mit den härteren Elektronen (Wellenlänge: etwa 0,02 Å) aufgenommen sind. Brechung, Mehrfachstreuung und Absorption treten bei den härteren Elektronen zurück.

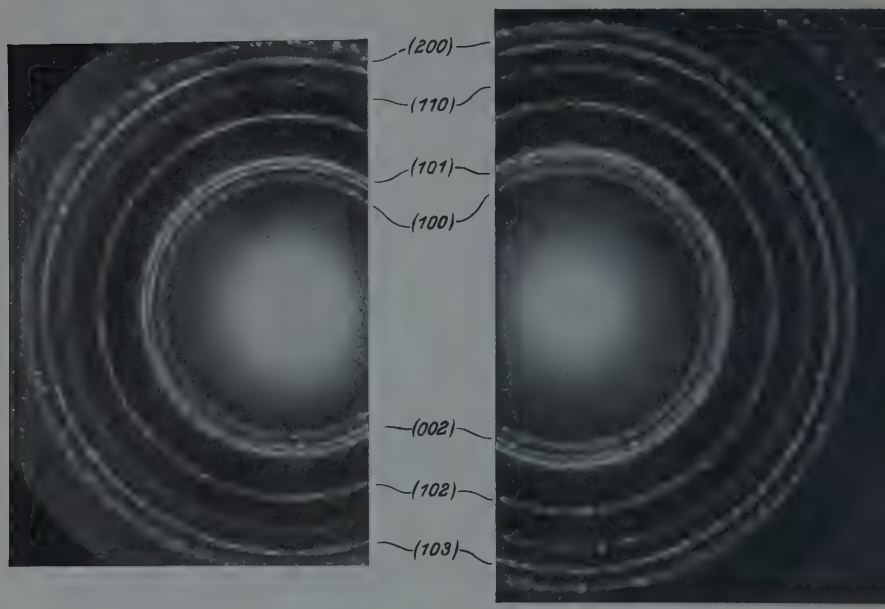
Versuche

Als Versuchsproben wurden der aus nadelförmigen Kriställchen bestehende ZnO-Rauch und das durch Schichtengitter charakterisierte Kaolin ausgewählt. Es handelt sich sowohl um die Beugungsintensitätsänderungen als auch um die Abnahme des Brechungseffektes in den DEBYE-SCHERRER-Diagrammen, die sich infolge der Veränderungen der angewandten Elektronenwellenlänge (0,02—0,05 Å) ergeben.

ZnO-Rauch. Eine Versuchsprobe wurde durch Entzündung des Zinkstaubes an der Luft hergestellt. Die Elektronenbeugungsbilder, die der ZnO-Rauch geliefert hat, sind in Fig. 1a und b wiedergegeben. Fig. 1a und b entsprechen den weicheren und den härteren Elektronenwellen (Wellenlängen: 0,0560 und 0,0266 Å). Die Stelle der Versuchsprobe in der Beugungskamera war immer bestimmt, sowohl in Fig. 1a als in Fig. 1b. Das Diagramm von Fig. 1a ist dadurch ausgezeichnet, daß die (100)-, (110)- und (200)-Interferenzringe bemerkenswerte Brechungseffekte aufweisen. Diese Ringe erscheinen auch schwächer auf Fig. 1a als auf Fig. 1b. Dagegen weist der (002)-Ring nicht nur einen sehr geringen Brechungseffekt auf, sondern auch die Intensität dieses Ringes bleibt in Fig. 1a und b annähernd unverändert.

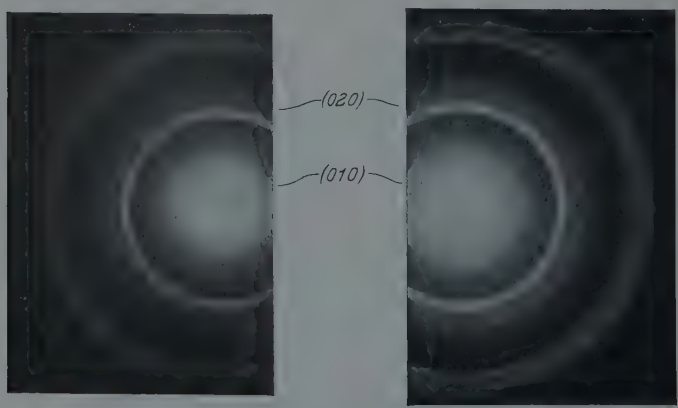
In Fig. 1a mit den weicheren Elektronen tritt eine dem (100)-Interferenzring entsprechende Mehrfachstreuung (Umwegreflektion) ziemlich deutlich auf. In Fig. 1b mit den härteren Elektronen ist sie verschwindend klein.

Kaolin. Pulver des natürlichen Kaolins mit einem Schichtengitter (Identitätsabstand zwischen den Schichten: 7,37 Å [5], [6], [7]) lieferte



a b

Fig. 1 a u. b. a Beugungsbild von ZnO-Rauch. Wellenlänge: 0,0560 Å. An den (100)-, (110)- und (200)-Beugungsringen gibt es Brechungseffekt. Kameralänge: 495 mm. Positiv: 2,3fach nachvergrößert. b Beugungsbild von derselben Stelle der Versuchsprobe wie in a. Wellenlänge: 0,0266 Å. Brechungseffekt ist hier klein. Kameralänge: 495 mm. Positiv: 5,3fach nachvergrößert



a b

Fig. 2 a u. b. a Beugungsbild von Kaolin. Wellenlänge: 0,0537 Å. Der (010)- und der (020)-Ring sind schwach. Kameralänge: 495 mm. Positiv: 2,3fach nachvergrößert. b Beugungsbild von derselben Stelle der Versuchsprobe wie in a. Wellenlänge: 0,0284 Å. Der (010)- und der (020)-Ring sind stärker als in a. Kameralänge: 495 mm. Positiv: 4,7fach nachvergrößert

die Elektronenbeugungsbilder von Fig. 2a und b. Diese beiden Bilder entsprechen den weicheren und den härteren Elektronen (Wellenlängen: 0,0537 und 0,0284 Å). In Fig. 2a treten die (010)- und (020)-Interferenz sehr schwach auf, die für das Schichtengitter des tetragonalen Kaolins charakteristisch sind. Dagegen werden sie auf Fig. 2b stärker. Der (010)-Beugungsring in Fig. 2b weist auch einen deutlichen Brechungseffekt auf.

Diskussion

Elektronenmikroskopisch bekannt ist es, daß der ZnO-Rauch aus deutlich nadelförmigen Kriställchen besteht. Die Nädelchen fallen in die C-Achse des hexogenalen ZnO-Kristalls [2], [4]. Die Anhäufung der (001)-Netzebenen ist beträchtlich (etwa 5000 Å), während die der (100)- und (110)-Netzebenen gering ist (etwa 500 Å). Die Geometrie der Elektronenbeugung bei diesen nadelförmigen Kristallen ist in Fig. 3 veranschaulicht. Bei den (100)- und (110)-Reflektionen sind die Weglänge der Elektronen sehr lang (etwa 5000 Å), so daß sich die weicheren Elektronen durch das innere Gitterpotential stark beeinflussen lassen. Dagegen wird die (002)-Reflektion selbst bei den weicheren Elektronen durch das innere Potential wenig gestört. Auf diese Weise werden die (h00)- und (hk0)-Beugungsringe im Falle der weicheren Elektronen schwach, während die Intensität der (001)-Ringe immer unverändert bleibt. Mittels einer abwechselnden Anwendung der härteren und der weicheren Elektronen kann man die Netzebenenanhäufungen in polykristallinen Materialien von 500 Å bis 5000 Å abschätzen, worauf der ZnO-Rauch als Eichmaß anwendbar ist.

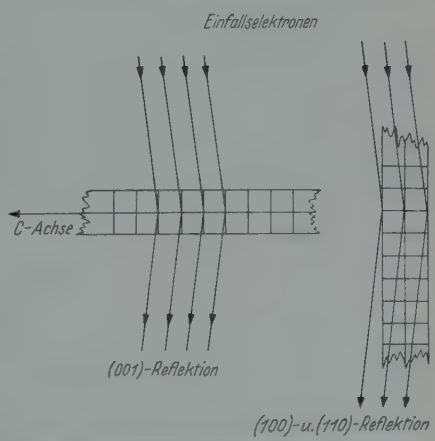


Fig. 3. Geometrie der Elektronenbeugung in den nadelförmigen Kristallen. Weglänge der Elektronen im Kristallgitter ist bei der (001) Reflektion kurz (etwa 500 Å), während die bei der (h00)- oder (hk0)-Reflektion lang ist (etwa 5000 Å)

Die beobachteten Beugungsintensitäten der weicheren Elektronen (Wellenlänge: 0,05 Å) werden gewöhnlich mit denen der Röntgenstrahlen verglichen, um Untersuchungsmaterialien mittels Elektronenbeugung zu identifizieren. Dies führt aber zum verworrenen Schluß sowohl über Materialidentifizierung als auch über Kristallformen [1], [3]. Intensitätsdata der Röntgenstrahlenbeugung sind nur mit denen der Elektronen-

interferenz zu vergleichen, die mit den härteren Elektronen (Wellenlänge: 0,02 bis 0,03 Å) aufgenommen sind. Bei Elektroneninterferenz mit den härteren Elektronen treten in der Tat Brechung, Mehrfachstreuung und Absorption, die für die Röntgenstrahlenbeugung unwesentlich sind, zurück.

Literatur

[*1*] COWLEY, J. M.: J. Appl. Phys. **27**, 422 (1956). — [*2*] FORDHAM, S.: Nature, Lond. **146**, 807 (1940). — [*3*] HEIDENREICH, R. D., and K. H. STORKS: J. Appl. Phys. **26**, 1056 (1955). — [*4*] HILL, C. E.: Introduction to electron microscopy, S. 276. New York: McGraw-Hill Book Co. 1953. — [*5*] NAKAHIRA, M.: J. Sci. Res. Inst., Tokio **46**, 268 (1952). — [*6*] PAULING, L.: Nature of the chemical bond, S. 391. Ithaca New York: Cornell Univ. Press 1940. — [*7*] WINKLER, H. G. F.: Struktur und Eigenschaften der Kristalle, S. 106. Berlin: Springer 1950.

Zeitschrift für Physik, Bd. 146, S. 451—456 (1956)

Aus dem Institut für Angewandte Physik der Justus-Liebig-Hochschule Gießen

Makroskopische Ausdehnung und Fehlordnung von Silberchlorid

Von

W. Zieten

Mit 3 Figuren im Text

(Eingegangen am 1. August 1956)

Die Fehlordnung in Silberchlorid zeigt sich unter anderem, infolge des Raumbedarfs der Fehlstellen, auch in dem Ausdehnungsverhalten. Mit Messungen an reinem Silberchlorid und solchem mit Cadmiumchlorid dotiertem gelang es die durch Fehlordnung bedingte Volumenzunahme von der gesamten zu trennen und zu untersuchen. Unterhalb von 400° C überwiegt darnach Frenkelsche Fehlordnung, über die eine quantitative Angabe gemacht werden kann. In Schmelzpunktnähe sind die Verhältnisse nicht ganz klar. Es ist möglich, daß dort eine Schottkysche Fehlordnung hinzukommt.

1. Einleitung

In einer vorhergehenden Arbeit[1] konnte gezeigt werden, daß thermisch makroskopische Ausdehnungsmessungen am AgBr es ermöglichen, Aussagen über die Fehlordnungen im Kristall zu machen. Notwendig war hierfür die Bestimmung der Grundgitterausdehnung, d.h. die Ausdehnung eines Kristalls ohne Fehlordnung, was durch Messungen an Silberbromidkristallen gelang, die mit Cadmiumbromid dotiert waren. Das Ergebnis war der Nachweis Schottkyscher Fehlordnung neben der wohlbekannten Frenkelschen Fehlordnung. Es war naheliegend, die gleichen Messungen auch am Silberchlorid durchzuführen und ebenso die Ergebnisse mit den aus dem Leitfähigkeitsverhalten gewonnenen[2] zu vergleichen. Auch hier wird man wieder mit dem Cadmiumhalogenid, also mit Cadmiumchlorid als Zusatz arbeiten, da dieses am besten einbaufähig ist.

Gegenüber dem Silberbromid werden die Messungen am Silberchlorid größere Schwierigkeiten bereiten. Einmal tritt eine Entmischung schon bei höheren Temperaturen auf, zum anderen ist ein geringerer Fehlordnungsgrad zu erwarten. Hinzu kommt, daß vermutlich keine Schottkysche Fehlordnung auftritt, sondern nur die Frenkelsche, die des kleineren Raumbedarfes wegen einen kleineren Volumeneffekt

[1] Zieten, W.: Z. Physik **145**, 125 (1956).
[2] Ebert, I., u. J. Teltow: Ann. Physik (6) **15**, 268 (1955).

liefert. Eine Abschätzung von LAWSON[3] mit Werten von STRELKOW[4] zeigt jedoch einen erfaßbaren Effekt, so daß eine Untersuchung mit erhöhter Genauigkeit lohnenswert erschien.

2. Experimentelles

Das Meßverfahren war völlig das gleiche wie das beim Silberbromid, auch dieselben Geräte wurden benutzt. Um die Temperatur während der Ablesung konstant zu halten, wurde die Ofenspannung auf 0,2% geregelt. Die noch verbliebenen kleinen Spannungsschwankungen geben infolge der Ofenträgheit keine Störungen mehr.

Sowohl das reine Silberchlorid, wie auch die Mischkristalle wurden von uns selbst hergestellt. Ein relativ rasches Abkühlen der Schmelzen stellte sicher, daß keine größere Entmischung beim Erstarren eintrat. Eine Temperung über mehrere Stunden bei 420° C mit anschließender langsamer Abkühlung sollte eine gleichmäßige Verteilung innerhalb der Proben garantieren. Die Proben mit Zusatz waren alle polykristallin. Der größte mögliche Zusatz war 0,4 Mol-% $CdCl_2$. Höher dotierte Proben zerbrachen bei der Bearbeitung an den Kristallgrenzen der Einzelkristalle. Die Einzelkristalle selbst hätten an sich eine weitere Behandlung vertragen, nur waren sie für die Messungen nicht groß genug.

3. Meßergebnisse

Die Meßwerte des linearen Ausdehnungskoeffizienten für die verschiedenen Dotierungen der Proben zeigt die Fig. 1. Der Zusatz y ist hier in relativ molarer Einheit angegeben. Die Meßpunkte an einer Kurve stammen mindestens von zwei Exemplaren verschiedener Herstellung, so daß die Reproduzierbarkeit gewährleistet ist. Bei tieferen Temperaturen verläuft der Ausdehnungskoeffizient zunächst linear, wenn man einmal absieht von Temperaturen unter 100° C. Je größer der Zusatz y ist, desto höher liegt die Temperatur, bei welcher der Ausdehnungskoeffizient von der Linearität abzuweichen beginnt, die Fehlordnung also in merklichem Maße einsetzt. Bei Proben mit größerem Zusatz tritt noch ein weiterer Effekt auf, der nicht ganz reproduzierbar ist. Der Ausdehnungskoeffizient steigt bei Temperatursteigerung in einem kleinen Temperaturbereich sehr stark an, um dann später wieder auf niedrigere Werte zu fallen. Da dieser Effekt vermutlich ein makroskopischer ist, der durch Vorgänge an den Kristallgrenzen entsteht, wurde hier die Kurve nur gestrichelt gezeichnet, dagegen die für einen Einkristall zu vermutende ausgezogen. Die Vermutung, daß es sich hier

[3] LAWSON, A. W.: Phys. Rev. **78**, 185 (1950).
[4] STRELKOW, P. G.: Phys. Z. Sowjet. **12**, 73 (1937).

um einen makroskopischen Effekt handelt, wird einmal gestützt durch starke Veränderungen des Interferenzstreifensystems im Dilatometer, dann aber auch noch durch einige Überlegungen, die sich bei der Auswertung ergeben.

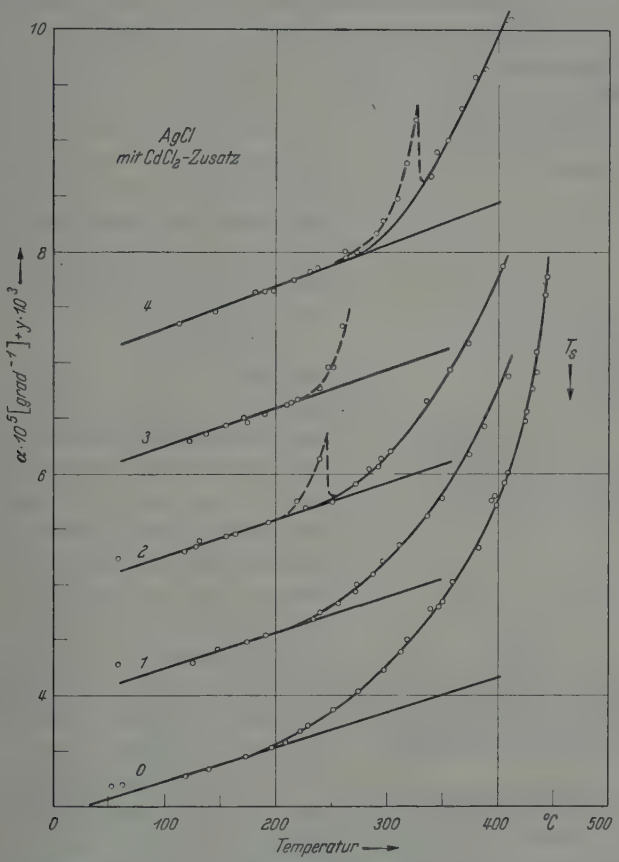


Fig. 1. Werte des linearen Ausdehnungskoeffizienten von AgCl-Kristallen mit $CdCl_2$-Zusätzen. Parameter ist die Konzentration des Zusatzes $y \cdot 10^3$. Da die Kurven nahezu aufeinanderfallen, wurden sie der Übersichtlichkeit halber übereinander gezeichnet. Die Verschiebung der Kurven gegenüber der des reinen AgCl ist proportional y gewählt. T_s gibt die Lage des Schmelzpunktes für das reine AgCl an

4. Auswertung

Grundgitterausdehnung. Der Temperaturverlauf der Ausdehnungskurven bei tieferen Temperaturen zeigt, daß in erster Näherung die Grundgitterausdehnung wie beim Silberbromid als linear angenommen werden kann. Die Gesamtausdehnung läßt sich also darstellen durch

$$\alpha = \alpha_0 + \beta t + \Delta\alpha,$$

wobei $\Delta\alpha$ wiederum den Anteil, der durch die Fehlordnung bedingt sein kann, darstellt; t ist hierbei die Temperatur in Celsiusgraden. Das Ergebnis einer solchen Analyse für α_0 und β in Abhängigkeit vom Zusatz y zeigt uns die Fig. 2. Nach den eingezeichneten Fehlergrenzen der Abschätzung erscheint die Festlegung der α_0- und β-Kurve etwas willkürlich. Es muß jedoch beachtet werden, daß die α_0- und β-Werte miteinander gekoppelt sind, d.h. legt man z.B. die α_0-Werte fest, dann sind die Fehlergrenzen für die β-Werte wesentlich kleiner. Durch diese bestehende Kopplung lassen sich die α_0- und β-Werte mit einem Fehler kleiner als 1 % bestimmen. Die Werte für das reine AgCl wurden extrapolatorisch bestimmt, jedoch zeigt die Fig. 1, daß die Ausdehnungskurve sich dieser so bestimmten Geraden sehr gut anschmiegt.

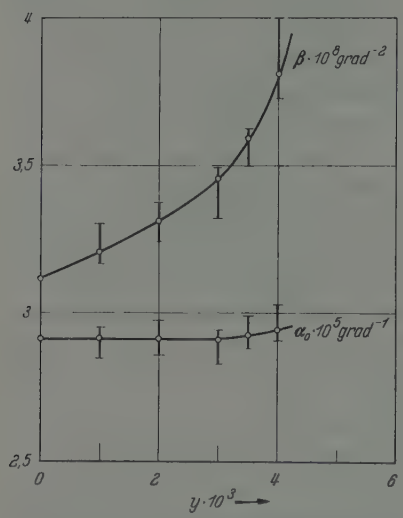


Fig. 2. Bestimmung der Grundgitterausdehnung als Funktion des Zusatzes. Die Striche geben die aus der Fig. 1 ermittelbaren Werte an, die Kreise die Werte, die zur weiteren Analyse benutzt wurden

Bemerkenswert ist der starke Anstieg, besonders von β bei höheren Zusätzen. Dieser Anstieg vermag auch die Brüchigkeit der hochdotierten Proben und gleichzeitig den steilen unerwarteten Anstieg des Ausdehnungskoeffizienten, der bereits als makroskopischer Effekt erwähnt wurde, zu erklären. An den Kristallgrenzen der wenigen Einkristalle innerhalb der Probe wird sich sicherlich beim Abkühlen eine geringe Entmischung einstellen, so daß an den Korngrenzen eine größere Konzentration von Fremdionen vorhanden ist. Bei tieferen Temperaturen wird sich eine solche geringfügige oberflächliche Entmischung nicht bemerkbar machen, wohl aber dann, wenn bei höheren Temperaturen die Entmischung aufgehoben wird. Die dabei zu beobachtenden Unregelmäßigkeiten im Temperaturverhalten sind demnach nur Effekte, die sich am Rand abspielen und nicht über das ganze Volumen erstrecken.

Untersuchung der Fehlordnung. Mit der gefundenen Grundgitterausdehnung läßt sich nun der Betrag $\Delta\alpha$, den wir der Fehlordnung zuschreiben, gewinnen. Das Ergebnis ist in Fig. 3 dargestellt. Der einfacheren Berechnung wegen wurde $\Delta\alpha \cdot T^2$ gegen $1/T$ aufgetragen. Die Kurve für das reine Silberbromid verläuft nahezu linear bis etwa 420° C. Bei höheren Temperaturen ist noch ein kleiner Anstieg wahrzunehmen. Unterhalb von 400° C können wir auf jeden Fall mit einem einzigen

überwiegenden Fehlordnungstyp rechnen. Die Auswertung erfolgte genau so wie beim Silberbromid. Man erhält, nach dem Raumbedarf v zu urteilen, eine FRENKELsche Fehlordnung.

Unterliegt die Fehlordnung der Gleichgewichtsbedingung

$$x_{Ag^{\bullet}_{\bigcirc}} \cdot x_{Ag'_{\square}} = C_F(T) = c_F \exp(-E_F/kT)$$

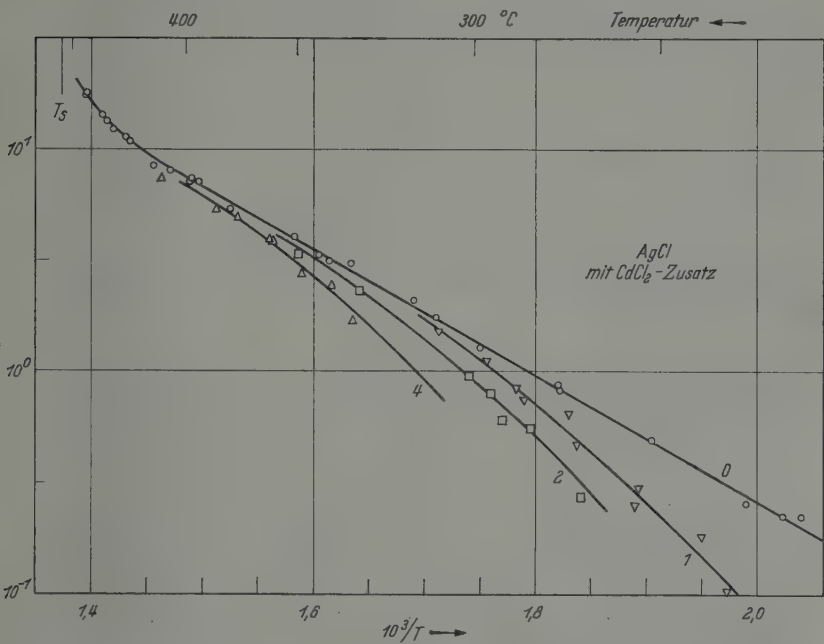


Fig. 3. Temperaturabhängigkeit der durch die Fehlordnung bedingten Änderung des Ausdehnungskoeffizienten. Parameter ist die Konzentration des Zusatzes $y \cdot 10^3$. Die Kurven für die dotierten Proben sind die für den Raumbedarf $v_F = 0{,}7$ berechneten

und ist die Kurve der dadurch bedingten zusätzlichen Ausdehnung gegeben durch

$$\Delta\alpha \cdot T^2 = B \exp(-U/kT),$$

dann erhält man für

$$U = 0{,}565 \text{ eV} \pm 1\%$$

$$\log B = 5{,}1 \pm 1\%$$

und damit für

$$E_F = 1{,}13 \text{ eV} \pm 1\%$$

und

$$v_F \sqrt{c_F} \approx 58.$$

Um den Raumbedarf v_F zu gewinnen, und damit auch c_F, sind nun noch die Meßergebnisse der dotierten Proben heranzuziehen. Berechnet man für verschiedene in Frage kommende v_F-Werte die Kurven von $\Delta\alpha \cdot T^2$

für die Zusatzwerte von 1, 2 und 4 Mol-$^0/_{00}$, dann zeigt sich, daß für $v_F = 0{,}7$ die Kurven am günstigsten liegen; c_F wird damit rund $7 \cdot 10^3$. Die Streuung der Meßpunkte ist ziemlich groß, liegt aber bis auf zwei Ausnahmen im Rahmen der Meßgenauigkeit. Beim Raumbedarf v_F muß man mit einem Fehler bis zu 15% rechnen. Er zeigt jedenfalls an, daß es sich hier nicht um eine SCHOTTKYsche, sondern nur um eine FRENKELsche Fehlordnung handeln kann. In der Nähe des Schmelzpunktes mag auch eine SCHOTTKYsche Fehlordnung auftauchen, jedoch sind keine sicheren Angaben möglich. Nehmen wir an, daß der Anstieg der $\Delta\alpha \cdot T^2$-Kurve in Schmelzpunktnähe der SCHOTTKYschen Fehlordnung zuzuschreiben ist, dann muß bei etwa 420° C deren Konzentration bereits 0,3% betragen, um den Volumeneffekt der FRENKELschen Fehlordnung, deren Konzentration dort etwa 0,6% ist, meßbar zu überbieten. Der Anstieg der Kurve könnte aber andererseits auch durch das Versagen der Voraussetzungen (Konstanz von v_F, c_F und E_F) gedeutet werden.

5. Diskussion

Das Auftauchen einer SCHOTTKYschen Fehlordnung in Schmelzpunktnähe wird gestützt von der Arbeit von A. SCHOLZ[5]. Dort wird vermutet, daß für die Absorption bei 750 mμ im wesentlichen Chlorlückenassoziate verantwortlich sind. Die Anzahl der geschätzten Assoziate liegt in der Größenordnung des Ag_2S-Zusatzes von 0,01 Mol-%. Es ist also durchaus möglich, daß bei hohen Temperaturen vorhandene Chlorlücken infolge der auftretenden Assoziation mit den eingebauten Schwefelionen erhalten bleiben. Eine so geringe Konzentration von Fehlstellen ist allerdings mit dem Ausdehnungsmeßverfahren nicht mehr zu erfassen. Die Konzentration SCHOTTKYscher Fehlstellenpaare muß mindestens $5 \cdot 10^{-5}$, die FRENKELscher Fehlstellenpaare 10^{-4} überschreiten, um meßbar erfaßt werden zu können.

EBERT und TELTOW[6] haben die Fehlordnung im Silberchlorid von der elektrischen Leitfähigkeit her untersucht und geben als Aktivierungsenergie einen Wert von 1,69 eV an. Selbst bei der Berücksichtigung einer Wechselwirkung zwischen Fremdionen und Fehlstellen ist der dafür angegebene Wert von 1,43 eV immer noch sehr hoch gegenüber dem aus dem Ausdehnungsverhalten gewonnenen Wert von 1,13 eV.

Unter 100° C liegen die Meßpunkte für den Ausdehnungskoeffizienten nicht auf den zu erwartenden Geraden der Grundgitterausdehnung, sondern höher. Das mag daran liegen, daß die Proben infolge der Behandlung beim Schleifen und Polieren Spannungen erhalten, die sich beim Aufheizen (beim ersten Meßpunkt) bemerkbar machen. Ein Versuch an einem sorgfältig getemperten reinem AgCl-Kristall zeigte allerdings ebenfalls diesen höheren Wert des Ausdehnungskoeffizienten. Die wenigen vorliegenden Meßwerte erlauben jedoch keine sicheren Aussagen für diesen Temperaturbereich.

Mein Dank gebührt Herrn Professor Dr. E. SAUR für manche Anregung und Unterstützung bei der Arbeit. Der Forschungsgemeinschaft sei gedankt für die Überlassung von Apparaten.

[5] SCHOLZ, A.: Z. Physik **137**, 207 (1954).

[6] Siehe Fußnote 2 auf S. 451.

Zeitschrift für Physik, Bd. 146, S. 457—478 (1956)

Aus dem Institut für Kristallphysik der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Berlin-Adlershof

Zur Entstehung von Leitungselektronen in Silberbromidkristallen durch Bestrahlung bei —170° C

Von

LOTHAR JUNG

Mit 13 Figuren im Text

(Eingegangen am 7. Juli 1956)

Der Mechanismus, der zur Entstehung von Leitungselektronen in Silberhalogeniden durch Bestrahlung führt, wird an Hand von Anstiegsmessungen der Photoleitfähigkeit diskutiert. Eine reaktionskinetische Untersuchung zeigt, daß sich die Versuche mit dem direkten Übergang des Elektrons ins Leitfähigkeitsband und anschließendem Einfang in Gitterstörstellen, z. B. Bromlücken, erklären lassen. Die Erzeugung freier Elektronen durch die Wechselwirkung von Excitonen mit fehlgeordneten Ionen (Bromlücken, Silberlücken) kann ausgeschlossen werden.

I. Einleitung

Die Theorien des latenten Bildes[1, 2, 3] benutzen als Grundlage zwei Eigenschaften der Silberhalogenide: ihre Ionenleitfähigkeit und ihre lichtelektrische Leitfähigkeit. Während die Ionenleitung zumindest bei hohen Temperaturen als Wanderung fehlgeordneter Ionen erkannt worden ist, bestehen über die Erzeugung von freien Leitungselektronen durch Licht noch gegensätzliche Meinungen.

HECHT[4] und LEHFELDT[5] haben mit der Methode der Lichtsonde bei —190° C einen mittleren freien Schubweg w der Elektronen festgestellt. Die Konzentration der durch Licht in der Sonde freigemachten Elektronen verringerte sich auf dem Weg zur Anode hin nach einem exponentiellen Gesetz. Die Sättigung des Stromes bei zunehmender Spannung ließ sich zwanglos in diese Vorstellung einordnen, wenn die Beziehung

$$w = \tau \cdot \mathfrak{E} \cdot \mu \tag{1}$$

(w = mittlerer Schubweg, τ = mittlere Lebensdauer, μ = Beweglichkeit) mit $\tau \cdot \mu$ = const. gilt. Diese Versuche zeigten ferner, daß die Driftbeweglichkeit der Überschußelektronen bedeutend größer als die der Defektelektronen ist. Der Schubweg w hing nicht von der Wellenlänge des Anregungslichtes ab. Er konnte jedoch durch Vorbestrahlung mit blauem Licht vergrößert werden. Dabei bildeten

[1] GURNEY, R. W., u. N. F. MOTT: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **164**, 151 (1938).
[2] STASIW, O.: Z. Physik **130**, 39 (1951).
[3] STASIW, O.: Z. Physik **134**, 106 (1952).
[4] HECHT, K.: Z. Physik **77**, 235 (1932).
[5] LEHFELDT, W.: Göttinger Nachr. **1**, 171 (1935).

sich nach HECHT an den Elektronenfängern photochemische Reaktionsprodukte, die einen weiteren Einfang von Elektronen an diesen Stellen verhinderten. Die Quantenausbeute der Elektronenablösung betrug zwischen 0,3 und 0,6.

Den Einfluß von Pb^{++}-Ionen auf die Photoleitung von AgBr stellte WEST[6] fest. Eine Zugabe von 0,4 Mol-% Bleibromid zu Silberbromid erhöhte den Photostrom um das Sechsfache. Diesen Effekt erklärte er mit der Verminderung der als Elektronenfänger wirkenden Bromionenlücken durch die Blei-Ionen.

In diesem Zusammenhang sei auf eine Untersuchung der Elektronenleitung in AgBr-Kristallen mit verschiedenen Zusatzkonzentrationen von Cd^{++} mit Hilfe der Anlaufreaktion hingewiesen[7]. Auch dabei wird die Elektronenleitung durch Cd^{++}-Ionen sehr stark erhöht (bis 90fach bei 3 Mol-% Zusatz). Die Fehlordnungstheorie erklärt diesen Effekt sogar bei bloßer Anwesenheit von FRENKELscher Fehlordnung, da die vom Metall einwandernden Elektronen mit den fehlgeordneten Ionen im Gleichgewicht stehen. Der Effekt von WEST kann daher nicht als Beweis für das Vorhandensein SCHOTTKYscher Fehlordnung in AgBr angesehen werden.

GILLEO[8] untersuchte die spektrale Empfindlichkeit der Photoleitung von AgCl bei der Temperatur der flüssigen Luft. Er fand nach einer Vorbestrahlung in den Ausläufer der Eigenabsorption Banden größerer Empfindlichkeit bei 440, 480, 500, 570, 660, 750 und 920 mμ. Ihr Auftreten hing von der Wahl und der Polung der Elektroden ab.

In letzter Zeit zweifelten SEITZ[9] und MOTT[10] die bisher von allen angeführten Autoren angenommene Direktanregung der Elektronen durch Licht an. Sie schlugen Excitonenmechanismen vor, bei denen die freien Elektronen erst sekundär entstehen. SEITZ bezieht sich darauf, daß zumindest in Alkalihalogeniden bei Bestrahlung F-Zentren entstehen können, ohne daß ein Photostrom beobachtet wird. Außerdem zeige ein Vergleich der Quantenausbeuten von photochemischer Reaktion und Bildung von Photoelektronen in Silberhalogeniden, daß die Reaktionsprodukte wegen ihrer größeren Quantenausbeute vor den Photoelektronen entstehen müßten. MOTT nennt die Messung der Photoleitung von MILLER und HAMM[11] als Beweis. Diese erfolgte an Emulsionen bei Zimmertemperatur mit Gleichspannung. Nach Abschalten der Belichtung stieg der Strom sogar noch an. Die beiden Experimentatoren selbst führen dies auf Polarisationseffekte und Ionenleitung zurück.

Der SEITZsche Excitonenmechanismus für Silberbromid ist bei tiefen Temperaturen nicht maßgebend[12]. Dieser Schluß wird durch einen Vergleich der Photoströme von Silberbromidkristallen mit und ohne zweiwertige Anionenzusätze gezogen.

[6] WEST, W.: Fundamental Mechanisms of Photographic Sensitivity, S. 99. London 1951.

[7] JUNG, L., O. STASIW u. J. TELTOW: Z. phys. Chem. **198**, 186 (1951).

[8] GILLEO, M. A.: Phys. Rev. **91**, 534 (1953).

[9] SEITZ, F.: Imperfections in Nearly Perfect Crystals, S. 28f., S. 70f. New York 1950. — International Conference on Semiconductors, Amsterdam 1954.

[10] MOTT, N. F.: Nature, Lond., **175**, 234 (1955).

[11] MILLER, L. E., u. F. A. HAMM: Rev. Sci. Instrum. **24**, 214 (1953).

[12] JUNG, L.: Naturwiss. **42**, 122 (1955).

II. Apparatives

Wie aus den Messungen von LEHFELDT[13] bekannt war, konnte man bei Silberhalogeniden nur mit kleinen Photoströmen der Größenordnung 10^{-10} bis 10^{-12} A bei Anlegen von etwa 100 V an den Kristall rechnen. Die ersten Versuche wurden daher mit einem Saitenelektrometer in Stromschaltung als Nachweisinstrument durchgeführt. Als Spannungsquelle dienten Anodenbatterien. Dabei zeigten sich sehr unangenehme Polarisationserscheinungen am Kristall: Nach einer Sekunde Belichtungszeit erreichte die Anzeige des Elektrometers ein Maximum, um dann

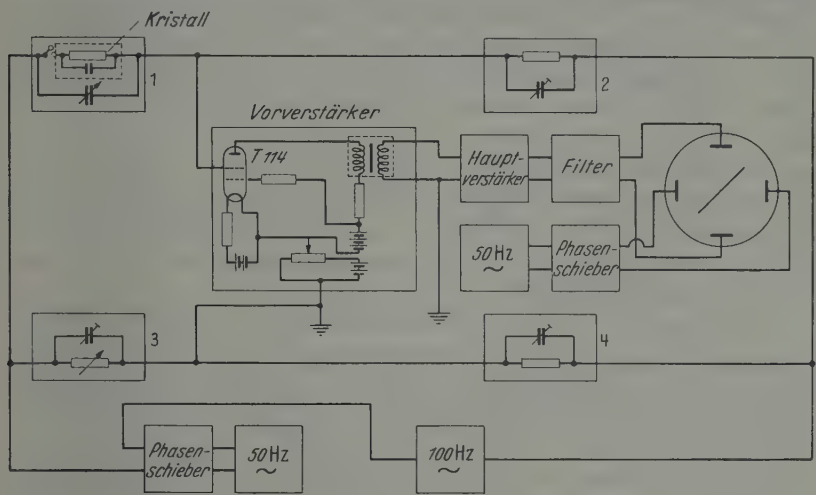


Fig. 1. Blockschaltbild der Wechselstrommeßbrücke

langsam wieder auf Null abzusinken. Auch mit einem Gleichstromverstärker, in dem zwei Elektrometerröhren in einer Brückenschaltung angeordnet waren, konnten keine anderen Ergebnisse erzielt werden.

Eine einfache Wechselstrommeßmethode hätte voraussichtlich derartige Erscheinungen vermieden. Ihr stellte sich die Überlegung entgegen, daß der durch den Kristall fließende Verschiebungsstrom den Photostrom um Größenordnungen übertrifft. Die Kapazität der Kristalle beträgt etwa 0,5 pF, was einem Verschiebungsstrom von $1{,}57 \cdot 10^{-10}$ A je Volt angelegter Spannung der Frequenz 50 Hz entspricht.

Daher wurde eine Brückenmethode angewandt, die es gestattet, den ohmschen und kapazitiven Anteil des Stromes voneinander zu trennen. Eine bloße Kompensation des kapazitiven Anteils hätte zu falschen Ergebnissen geführt, da sich nicht nur der Widerstand, sondern auch die Kapazität des Kristalles bei der Bestrahlung veränderte. Das Blockschaltbild der benutzten Anordnung zeigt Fig. 1. Die vier Brückenzweige sind

[13] Siehe Fußnote 5 auf S. 457.

mit Ziffern bezeichnet. Parallel zum Kristall liegt im gleichen Zweig ein geeichter Meßkondensator, der zur Kompensation der Kapazitätsänderung des Kristalles dient. Im Zweig 3 befindet sich der geeichte Vergleichswiderstand. Die Zweige 2 und 4 bestehen aus festen Widerständen und Kapazitäten. An die Brücke wird eine Spannung von 100 V und 50 Hz angelegt. Da der Generator eine Klirrspannung von hauptsächlich 100 Hz abgibt, addiert man noch eine 100 Hz-Spannung phasenverkehrt zu den schon vorhandenen 100 Hz, so daß sich diese Klirrspannungen gegenseitig auslöschen. Im Indikatorzweig der Brücke befindet sich ein Vorverstärker mit hohem Eingangswiderstand, der über den Hauptverstärker und ein Filter auf die senkrechten Ablenkplatten eines Kathodenstrahloszillographen arbeitet. An den horizontalen Platten liegt eine sinusförmige Spannung der Frequenz 50 Hz. Die Strom-Spannungskennlinie des Kristalls zeigt sich auf dem Bildschirm, wenn die Brücke bei Belichtung nicht abgeglichen wird und das von den Verstärkern ankommende Signal mit der Zeitablenkung in Phase ist. Dies erreicht man durch den Phasenschieber für die Zeitablenkspannung. Alle Teile der Apparatur wurden gegen einstreuende Magnetfelder und elektrostatisch abgeschirmt.

Die Messung der Photoströme erfolgte auf zwei verschiedene Arten: 1. bei abgeglichener Brücke, 2. bei verstimmter Brücke. Dabei liefert die 2. Methode nur näherungsweise die richtige Größe des Stromes, und zwar je kleiner die Ströme sind, desto genauer sind die Meßwerte.

Die Kristalle wurden nach der im Institut üblichen Methode hergestellt* und in Form von Plättchen der Größe $8 \times 8 \times 0{,}5$ mm gepreßt. Die Elektroden bestanden aus Silberdraht von 0,2 mm Durchmesser. Sie wurden bei 400° C in 1 mm Abstand in den Kristall eingepreßt. Der Versuch, Silber als halbdurchlässige Schicht auf den Kristall aufzudampfen, scheiterte daran, daß die leitenden Schichten bei nachfolgendem Tempern wieder nichtleitend wurden. Das Tempern war notwendig, um die Wirkung des beim Aufdampfen entstehenden Lichtes rückgängig zu machen. Platin, bei dem diese Erscheinung nicht auftritt, schied als Elektrodenmaterial aus, weil es Polarisationseffekte zeigte. Die Silberdrähte für die Elektroden wurden zum Teil mechanisch gereinigt, zum Teil mit Salpetersäure angeätzt und dann in Wasser ausgekocht. Die Reinigungsmethode der Elektroden war jedoch für das Ergebnis der Versuche nicht wesentlich.

Zur Abkühlung der Proben wurde ein Kühlgefäß aus Metall benutzt. Der Kristall befand sich im Vakuum am Ende eines mit flüssiger Luft gefüllten Rohres. Besonderer Wert wurde auf hohe Isolation der Zuleitung zum Verstärkereingang gelegt. Ein Polystyrol-Zwischenschliff diente als Durchführung.

* Siehe z. B. Fußnote 17 auf S. 468.

Das Meßlicht von einer Kinolampe wurde in einem Monochromator doppelt zerlegt. Ein Objektiv bildete den Ausgangsspalt des Monochromators auf dem Kristall ab. Zum Bestrahlen wurde das Licht einer Kinolampe mit einem Interferenzfilterspektroskop der Firma Schott & Gen., Jena, ausgefiltert.

III. Zeitlicher Verlauf des Stromes

1. Kristalle mit Ag_2Se-Zusatz. Da Kristalle mit zweiwertigen Anionenzusätzen wegen ihrer Lichtempfindlichkeit zunächst am interessantesten erschienen, wurden die ersten Versuche damit ausgeführt. Die

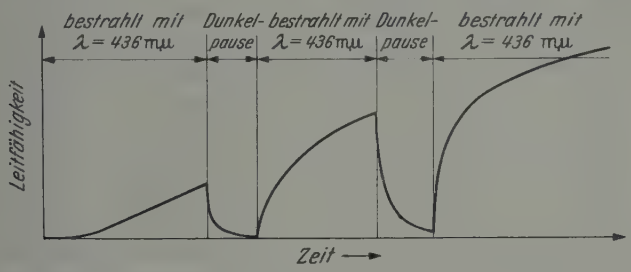


Fig. 2. Zeitlicher Verlauf der Leitfähigkeit eines AgBr-Kristalles mit 0,02 Mol-% Ag_2Se-Zusatz bei —160° C (schematisch)

Kristalle waren von hoher Temperatur abgeschreckt, um den Zusatz nicht durch langsames Abkühlen auszuscheiden. Sie erfüllten das Ohmsche Gesetz und zeigten nicht die von Hecht[14] und Lehfeldt[15] gefundene Sättigungserscheinung. Der grundsätzliche zeitliche Stromverlauf bei —160° C ist in Fig. 2 dargestellt: In der ersten Minute fließt kein meßbarer Strom. Er steigt dann steil an. In der Dunkelpause sinkt der Strom — und zwar bei manchen Kristallen bedeutend rascher als bei anderen —, um beim Beginn der erneuten Bestrahlung sofort wieder anzusteigen. Auch nach 2 Std ist noch keine Sättigung eingetreten. Bemerkenswert ist die verschiedene Form des Anstieges bei der ersten Bestrahlung und bei den weiteren. Den Anfangszustand des Kristalls kann man durch rotes Licht wiederherstellen. Dabei beobachtet man eine Stromspitze, die in Fig. 3 gezeigt

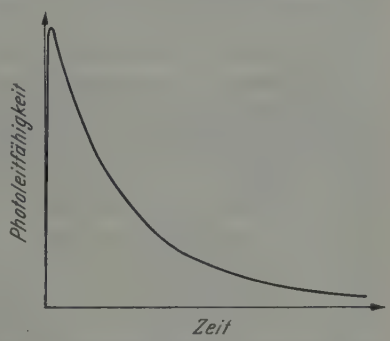


Fig. 3. Zeitlicher Verlauf der Leitfähigkeit eines vorbestrahlten AgBr-Kristalls mit 0,02 Mol-% Ag_2Se-Zusatz bei —160° C bei Bestrahlung mit rotem Licht ($\lambda = 880$ mμ)

[14] Siehe Fußnote 4 auf S. 457.
[15] Siehe Fußnote 5 auf S. 457.

ist. Die Veränderungen, die das blaue Licht im Kristall hervorruft, können also durch rotes Licht rückgängig gemacht werden. Damit hat man ein Mittel in der Hand, den Anfangszustand am gleichen Kristall bei verschiedenen Bestrahlungsstärken zu untersuchen. Das Ergebnis zeigt Fig. 4. Die Messung begann mit der kleinsten Intensität. Der Stromverlauf bei Bestrahlung in das der Eigenabsorption vorgelagerte Maximum der Ag_2Se-Absorption bei 513 mμ ist für eine Intensität eingetragen und stimmt qualitativ mit den anderen Kurven überein. Aus der Satzbeschriftung sieht man, daß auch die Empfindlichkeit bei beiden Wellenlängen gleich ist. In manchen Kristallen verläuft der Strom nicht so glatt wie in Fig. 4, sondern stufenförmig (Fig. 5).

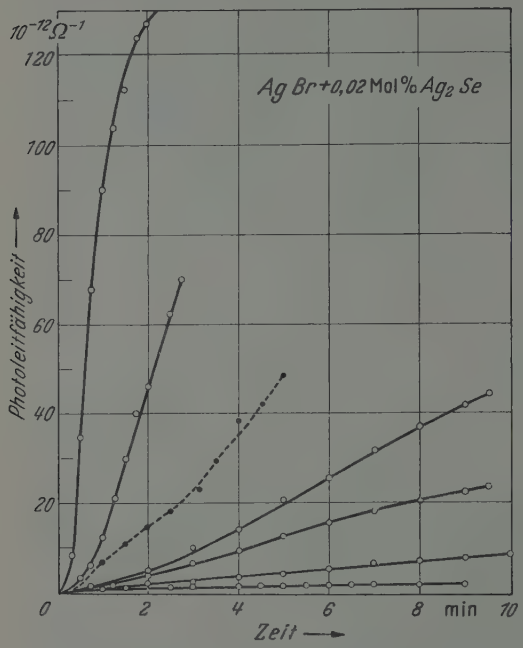


Fig. 4. Zeitlicher Anstieg der Photoleitfähigkeit bei Bestrahlung mit verschiedener Intensität von blauem Licht ($\lambda = 436$ mμ, ausgezogene Kurve) und grünem Licht ($\lambda = 513$ mμ, gestrichelte Kurve). Zwischen den Versuchen wurde der Kristall mit rotem Licht ($\lambda = 880$ mμ) bestrahlt. Zahl der aufgefallenen Lichtquanten je sec bei:

436 mμ: $4{,}8 \cdot 10^{13}$ *513* mμ: $6{,}1 \cdot 10^{12}$
$1{,}9 \cdot 10^{13}$
$5{,}4 \cdot 10^{12}$
$2{,}3 \cdot 10^{12}$
$1{,}1 \cdot 10^{12}$
$4{,}7 \cdot 10^{11}$

Die Experimente lassen jedoch nicht auf die Intensitätsabhängigkeit des Vorganges schließen. Wiederholt man nämlich bei gleicher Intensität die Versuche immer wieder am selben Kristall, so findet man eine Abnahme der Gesamtempfindlichkeit (Fig. 6). Die Kapazität des Kristalls, die sich bei allen bisherigen Versuchen qualitativ genau so wie seine Leitfähigkeit änderte, wird durch die erste Bestrahlung am stärksten erhöht, bei den folgenden Versuchen ist sie fast konstant. Die gleichen Ergebnisse erhält man durch Einstrahlung in die Ag_2Se-Absorption bei 513 mμ. Die letzten Versuche zeigen, daß sich durch rotes Licht die Veränderungen im Kristall nicht restlos rückgängig machen lassen.

Schon jetzt kann man sich von den Vorgängen im Kristall ein grobes Bild entwerfen. Die vom Licht befreiten Elektronen werden in Fängern festgelegt. Dadurch fallen diese Fänger für den weiteren Einfang von

Elektronen aus. Eine Vergrößerung der Driftbeweglichkeit (mittlere Geschwindigkeit der Elektronen mit vorübergehendem Aufenthalt in Fallen im Einheitsfeld) der nachfolgenden Elektronen ist die Folge, und der Strom steigt an. Durch Einstrahlen in die Absorption der Fänger kehren die meisten Elektronen in ihre Ausgangspositionen zurück, der Anfangszustand ist damit fast erreicht. Die Abnahme der Gesamtempfindlichkeit weist eventuell auf eine Beteiligung von Ionen hin.

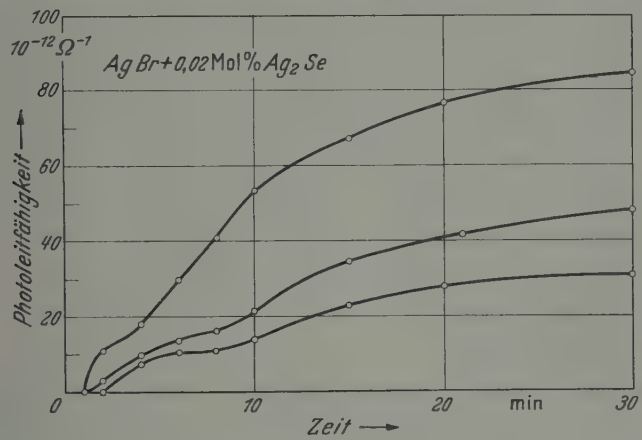


Fig. 5. Zeitlicher Anstieg der Photoleitfähigkeit bei Bestrahlung mit verschiedener Intensität von Licht der Wellenlänge 436 mμ. Zwischen den Versuchen wurde der Kristall mit rotem Licht ($\lambda = 880$ mμ) bestrahlt. Zahl der aufgefallenen Lichtquanten je sec: $5{,}4 \cdot 10^{12}$, $2{,}3 \cdot 10^{12}$, $1{,}1 \cdot 10^{12}$

2. Kristalle ohne Zusatz. Zunächst war es wichtig, Anhaltspunkte für die chemische Natur der Fänger zu gewinnen. Insbesondere lag der Verdacht nahe, daß sie in Beziehung zu dem Ag_2Se-Zusatz stehen. Deshalb wurden die in Fig. 4 dargestellten Versuche mit zusatzfreien Kristallen wiederholt. Das Ergebnis zeigt Fig. 7. Die reinen Kristalle verhalten sich also grundsätzlich anders als diejenigen mit Ag_2Se-Zusatz. Auch nach langer Bestrahlung mit Rotlicht konnten keine Kurven wie in Fig. 4 erhalten werden. Erwähnt sei jedoch, daß Kristalle mit Ag_2Se-Zusatz ähnliche Kurven wie in Fig. 7 ergeben, wenn sie nicht bei der Temperatur der flüssigen Luft, sondern bei Zimmertemperatur aufbewahrt worden waren. Dadurch scheidet sich wahrscheinlich der maßgebende Teil des Ag_2Se aus.

Der Zusatz bringt Störstellen in den Kristall hinein, die als Elektronenfänger wirken. Als solche kommen Silberionen auf Zwischengitterplätzen, Bromionenlücken oder Assoziate mit diesen Störstellenarten in Betracht, da sie eine positive Überschußladung gegenüber dem Gitter besitzen. Aus theoretischen Erwägungen[16] können auch Silberionen auf

[16] Simpson, J. H.: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **197**, 269 (1949).

Zwischengitterplätzen nicht als Fänger wirken, denn die Bindungsenergie für ein Elektron ist dort sehr klein. Das entstehende Silberatom würde

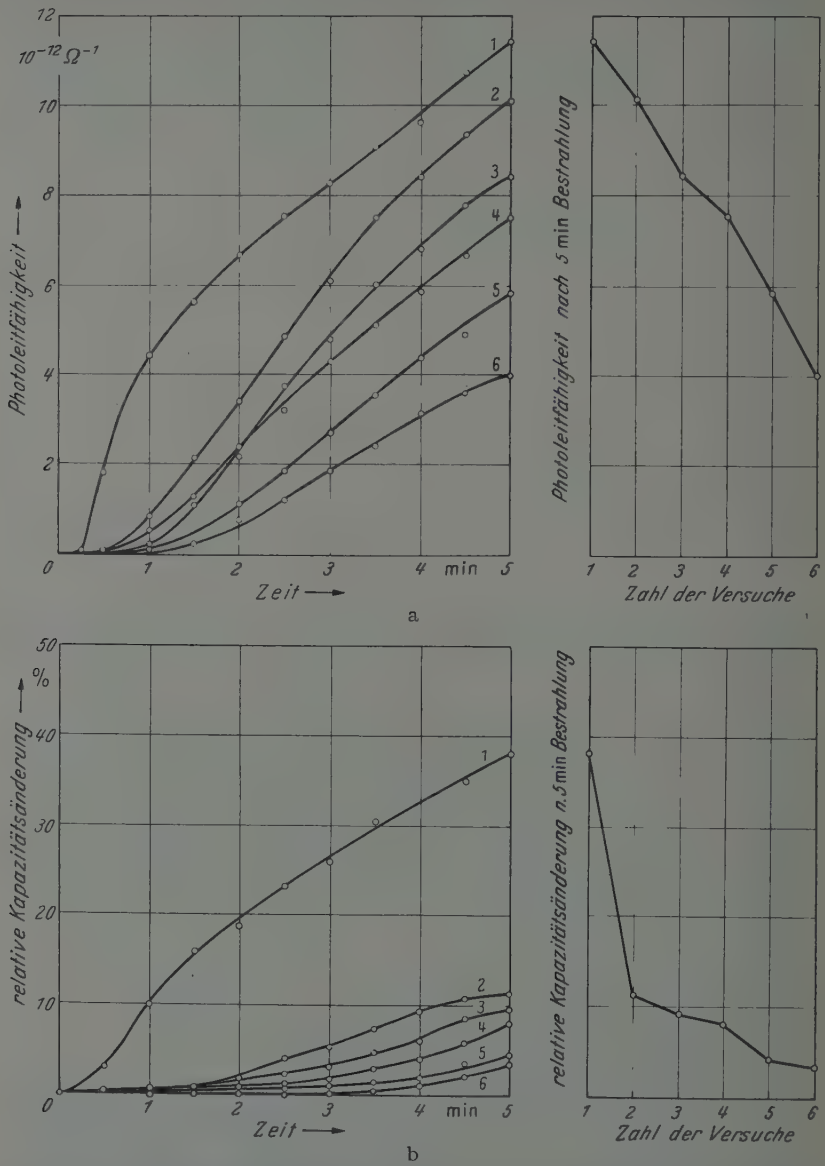


Fig. 6 a u. b. a Allgemeine Empfindlichkeitsabnahme der Photoleitfähigkeit eines AgBr-Kristalls mit 0,02 Mol-% Ag_2Se bei wiederholten Versuchen unter gleichen Bedingungen: Bestrahlung mit $1{,}4 \cdot 10^{12}$ Lichtquanten je sec der Wellenlänge 436 mμ, nach jedem Versuch Bestrahlung mit etwa 10^{17} Lichtquanten der Wellenlänge 880 mμ. Zwischen den Versuchen 3 und 4 hat der Kristall etwa 1 Std. im Dunkeln gestanden. b Relative Kapazitätsänderung des gleichen Kristalls

wegen seiner Größe (1,44 ÅE) zuviel Platz im Zwischengitterraum beanspruchen. Selenionen selbst scheiden wegen ihrer negativen Überschußladung als Elektronenfänger aus. Diese Befunde sind besonders bei der Auseinandersetzung mit der Excitonenhypothese wichtig.

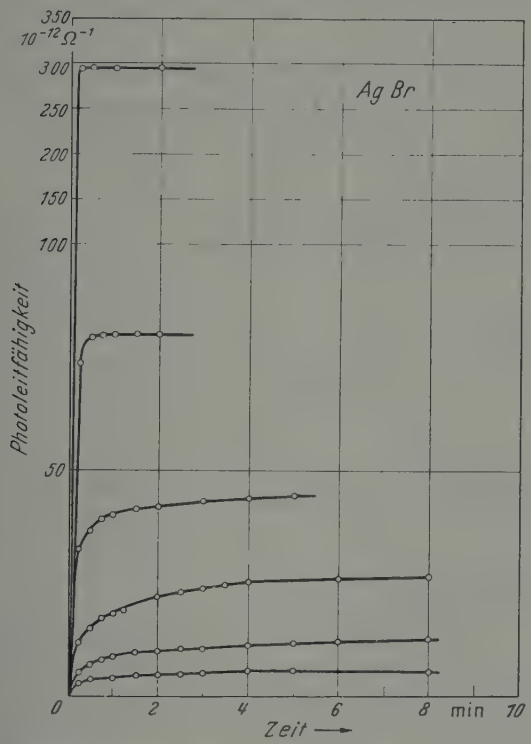


Fig. 7. Zeitlicher Anstieg der Photoleitfähigkeit in einem zusatzfreien AgBr-Kristall bei Bestrahlung mit verschiedener Intensität von Licht der Wellenlänge 436 mμ. Zwischen den Versuchen wurde der Kristall mit rotem Licht ($\lambda = 880$ mμ) bestrahlt. Zahl der aufgefallenen Lichtquanten je sec: $4{,}8 \cdot 10^{13}$, $1{,}9 \cdot 10^{13}$, $5{,}4 \cdot 10^{12}$, $2{,}3 \cdot 10^{12}$, $1{,}1 \cdot 10^{12}$, $4{,}7 \cdot 10^{11}$

IV. Spektrale Empfindlichkeitserhöhung in Kristallen mit Zusatz

1. Erzeugung und Lage der Banden bei Ag_2Se-Zusatz. Auch die spektrale Lage der Fangstellen für Elektronen wurde untersucht. Im Gebiet $\lambda \geqq 620$ mμ mußte die Absorption der Fänger liegen. Das ergab sich aus dem Verhalten des Stromes bei Rotbestrahlung (Fig. 3). Untersucht man die spektrale Empfindlichkeit vor der Bestrahlung mit Licht kleiner Intensität (etwa 10^{10} bis 10^{11} Lichtquanten je sec), so findet man keine meßbaren Ströme. Die Leitfähigkeit nach der Bestrahlung mit 436 mμ ist in Fig. 8a dargestellt. Mit einem Thermoelement wurde

ferner die auf den Kristall fallende Strahlungsenergie in den verschiedenen Spektralbereichen gemessen. Nimmt man an, daß die Zahl der im Kristall fließenden Elektronen n proportional zur Zahl der absorbierten Photonen αN pro sec ist, so kann man aus diesen Angaben qualitativ das Absorptionsspektrum des Kristalls berechnen.

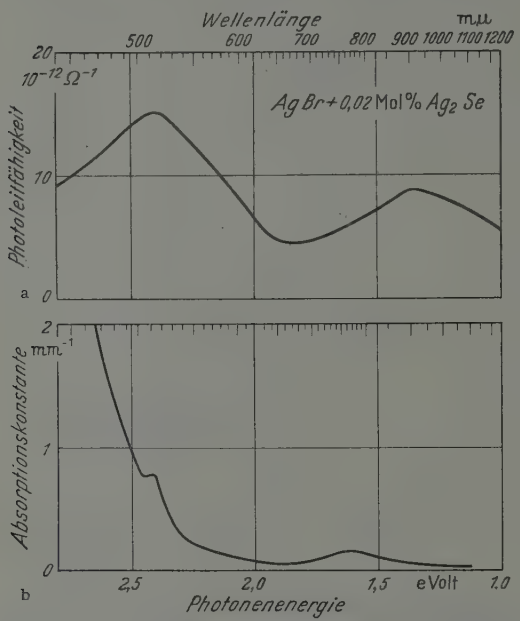


Fig. 8 a u. b. a Photoleitfähigkeit in Abhängigkeit von der Wellenlänge des Anregungslichtes nach Vorbestrahlung mit etwa 10^{15} Lichtquanten der Wellenlänge 436 mμ. b Nach Gl. (5) berechnete Absorptionskonstante des gleichen Kristalls

Zunächst soll gelten

$$n = \gamma \cdot \alpha N. \qquad (2)$$

Von der Zahl N der eingestrahlten Photonen wird der Bruchteil

$$\alpha = 1 - e^{-\varkappa d} \qquad (3)$$

($\varkappa$ = Absorptionskonstante, d = Dicke des Kristalls) absorbiert. Die Leitfähigkeit des Kristalls ist

$$\sigma = n \cdot e \cdot \mu_D. \qquad (4)$$

Setzt man (2) und (3) in (4) ein, so folgt

$$1 - e^{-\varkappa d} = \frac{\sigma}{N e \mu_D \gamma}. \qquad (5)$$

Darin soll γ unabhängig von der Wellenlänge sein. Man berechnet den Faktor $e\mu_D\gamma$ aus der Annahme, daß im blauen Bereich (450 mμ) 95% der einfallenden Photonen absorbiert werden. So erhält man für $\varkappa$ die Darstellung der Fig. 8 b. Die breite Absorption bei 700 mμ bis etwa 1000 mμ entspricht den Elektronenfängern.

Bei der Erzeugung der Empfindlichkeitsmaxima ist es gleichgültig, ob ein elektrisches Feld an den Kristall angelegt ist. Dieselben Maxima können auch durch Einstrahlung in die Absorption des Ag_2Se-Zusatzes bei 513 mμ erzeugt werden. Sie sind bei tiefer Temperatur stabil. Nach mehreren Stunden, in denen sich der Kristall im Dunkeln befunden hat, ist kein Abbau der Banden zu bemerken. Sobald man jedoch mit rotem Licht bestrahlt, verschwinden die Maxima, ebenso die Empfindlichkeitserhöhung im blauen und grünen Gebiet. Man müßte annehmen, daß eine Veränderung an den Zentren im kurzwelligen Bereich durch Rotbestrahlung nicht möglich ist. Eine allgemeine Empfindlichkeitserhöhung bei Bestrahlung mit 436 mμ und ihre Zerstörung mit Rotlicht erklärt dieses Verhalten. Der mittlere Schubweg der Elektronen im Feld wird bei der Bestrahlung ($\lambda = 436$ mμ) durch die Besetzung von Fängern erheblich verlängert. An den Zentren im blauen und grünen Bereich verändert

sich nichts, wenn man von einer geringfügigen Abnahme bzw. Wiederauffüllung ihrer Zahl bei der Blau- und Rotbestrahlung absieht.

2. Thermisches Verhalten der Banden. Um bei der Untersuchung des thermischen Verhaltens der Maxima die störende Ionenleitung auszuschalten, wurden alle Messungen bei tiefer Temperatur durchgeführt. Nach der Bestrahlung bei —160° C wurde der Kristall kurz erwärmt und wieder bei tiefer Temperatur gemessen. In der Fig. 9 ist eine Versuchsreihe dargestellt, die die Veränderungen in der Struktur bei steigender Erwärmungstemperatur zeigt. Der besseren Übersicht halber wurde die Darstellungsweise der Fig. 8a gewählt. Durch das Aufheizen des Kristalls ordnen sich die Elektronen in den Fallen um: Aus dem Maximum bei 900 mμ entsteht ein neues Maximum bei 700 bis 750 mμ. Mit dieser Umlagerung ist eine Steigerung der Gesamtempfindlichkeit verbunden. Diese erkennt man an der Zunahme im grünen und blauen Gebiet. Weiteres Erwärmen auf −80° C heizt alle Fallen aus.

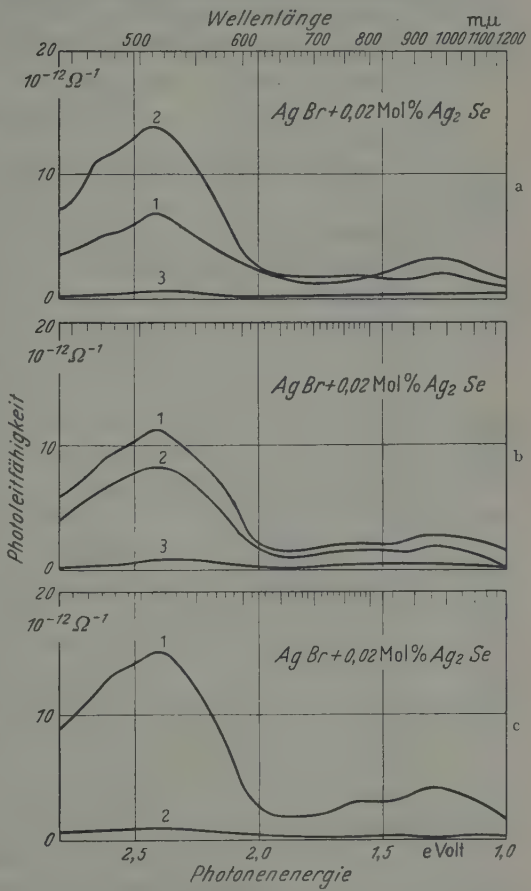


Fig. 9a—c. Photoleitfähigkeit in Abhängigkeit von der Wellenlänge des Anregungslichtes. a Kurve 1: Nach Vorbestrahlung mit etwa 10^{15} Lichtquanten der Wellenlänge 436 mμ bei — 160° C. Kurve 2: Nach Erwärmung des Kristalls auf — 100° C, gemessen bei — 160° C. Kurve 3: Nach Erwärmung des Kristalls auf — 80° C, gemessen bei — 160° C. b Kurve 1: Nach Vorbestrahlung mit etwa 10^{15} Lichtquanten der Wellen länge 436 mμ bei — 105° C, gemessen bei — 160° C. Kurve 2: Nach erneuter Erwärmung des Kristalls auf — 100° C, gemessen bei — 160° C. Kurve 3: Nach erneuter Erwärmung des Kristalls auf — 90° C, gemessen bei — 160° C. c Kurve 1: Nach Vorbestrahlung mit etwa 10^{15} Lichtquanten der Wellenlänge 436 mμ bei — 90° C, gemessen bei — 160° C. Kurve 2: Nach erneuter Erwärmung des Kristalls auf — 70° C, gemessen bei — 160° C

Das gleiche Empfindlichkeitsspektrum, das durch Bestrahlung bei —160° C und anschließendes Erwärmen auf —100° C erhalten wird, kann man auch durch sofortiges Bestrahlen bei —100° C erzeugen. Dies zeigen die Fig. 9b, c.

3. Kristalle mit Ag_2S- und Ag_2Te-Zusatz. Auch in Kristallen mit anderen Anionenzusätzen können durch Bestrahlung Maxima erzeugt werden. Ihre spektrale Lage hängt von dem jeweiligen Zusatz ab. In Fig. 10 und Fig. 11 sind die Maxima für zwei Kristalle mit 0,02 Mol-%

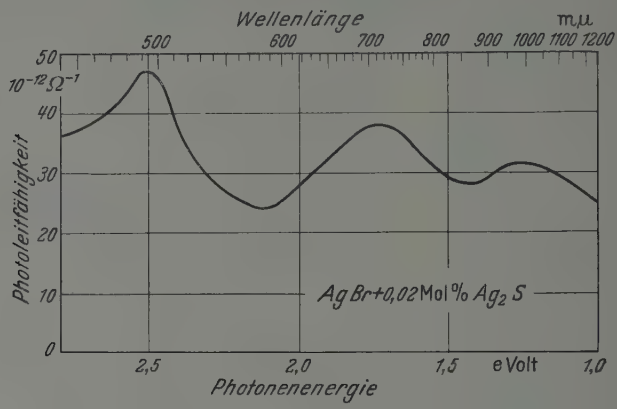


Fig. 10. Photoleitfähigkeit eines Kristalls mit Ag_2S-Zusatz in Abhängigkeit von der Wellenlänge des Anregungslichtes nach Vorbestrahlung mit $3 \cdot 10^{15}$ Lichtquanten der Wellenlänge 436 mμ bei −160° C

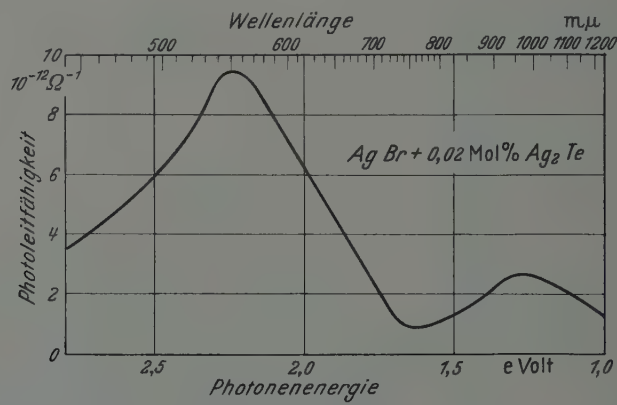


Fig. 11. Photoleitfähigkeit eines Kristalls mit Ag_2Te-Zusatz in Abhängigkeit von der Wellenlänge des Anregungslichtes nach Vorbestrahlung mit $5 \cdot 10^{14}$ Lichtquanten der Wellenlänge 436 mμ bei −160° C

Ag_2S- und mit 0,02 Mol-% Ag_2Te-Zusatz dargestellt. Sie verhalten sich bei Rotbestrahlung und Erwärmung so wie Kristalle mit Ag_2Se-Zusatz.

Die gefundenen Maxima bei 490, 513 und 547 mμ stimmen genau mit den dem Zusatz zugeordneten Absorptionen überein[17]. Bei der Absorption in diesen Banden handelt es sich demnach nicht um Anregung in lokalisierte Zustände, sondern um die Befreiung von Elektronen. Weitere experimentelle Stützen für diese Auffassung sind:

[17] VOLKE, CH.: Z. Physik **138**, 623 (1954).

a) Der Anstieg des Stromes erfolgt bei gleichen Lichtintensitäten der Wellenlängen 436 mμ und 513 mμ mit derselben Geschwindigkeit (s. Satzbeschriftung zu Fig. 4).

b) Die Empfindlichkeitserhöhung (Fig. 8) läßt sich mit Licht der Eigenabsorption (436 mμ) genau so wie mit Licht der Absorption des Zusatzes (z.B. 513 mμ) erzielen.

V. Theorie des zeitlichen Anstieges des Photostromes

1. Allgemeines. Wir wollen uns in diesem Kapitel mit der Entstehung freier Leitungselektronen im Silberbromid bei Lichteinstrahlung befassen. Zuerst soll gezeigt werden, daß die Versuche nicht mit der Annahme von Excitonen erklärt werden können. Dann wird ein Reaktionsmechanismus behandelt, der von der Direktanregung und dem späteren Einfang der Elektronen ausgeht und eine qualitative Erklärung der Strom-Zeit-Kurven (Fig. 4, Fig. 7) ermöglicht.

Zur angewandten theoretischen Methode sei noch folgendes grundsätzlich bemerkt: Nach der Aufstellung eines Reaktionsmechanismus zu dem entsprechenden Modell wird für jede vorkommende Teilchensorte die kinetische Differentialgleichung aufgestellt. Außerdem muß eine plausible Anfangsbedingung für die Integration gewählt werden. Dann ergeben sich bereits einige Integrale, die die Neutralitätsbedingung und die Bedingungen für die Konstanz des Zusatzes bzw. der Fehlordnung darstellen. Der Gleichgewichtsfall ist identisch mit dem Verschwinden der zeitlichen Differentialquotienten. Die Massenwirkungsgesetze sind somit als Spezialfall in der Rechnung enthalten. Ein allgemeines Integral ist sehr schwer zu berechnen, da die Gleichungen nicht linear sind. Durch Vernachlässigungen, die eine Linearisierung herbeiführen, können jedoch wesentliche Züge der Gleichungen verlorengehen. Da sich die beiden Anstiegskurven für AgBr und AgBr mit Ag_2Se-Zusatz beim Beginn der Belichtung wesentlich unterscheiden, wird eine Reihenentwicklung der unbekannten Elektronenkonzentration in der Nähe von $t=0$ durchgeführt. Diese Ergebnisse dienen der abschließenden Diskussion.

Wichtig ist noch folgendes: Nur über Konzentrationen und besonders über die hier interessierende Elektronenkonzentration kann etwas ausgesagt werden. In die Leitfähigkeit geht aber auch die Driftbeweglichkeit ein. Die Erhöhung der Gesamtempfindlichkeit wurde in Kapitel III auf eine Erhöhung der Driftbeweglichkeit zurückgeführt. Dieser Widerspruch klärt sich folgendermaßen auf: In den Reaktionsgleichungen steht die Konzentration der Elektronen, die sich dauernd im Leitfähigkeitsband befinden. Um mit diesen Elektronen die Gesamtleitfähigkeit zu berechnen, ist ihre Konzentration mit der Mikrobeweglichkeit (mittlere Geschwindigkeit der Elektronen im Leitungsband ohne Berücksichtigung

von Einfangprozessen im Einheitsfeld) zu multiplizieren. Denn auch die Elektronen, die nur vorübergehend eingefangen sind, erscheinen beim Reaktionsmechanismus schon an anderer Stelle, z.B. als F-Zentren. Eine Änderung der Mikrobeweglichkeit während der Bestrahlung ist aber sicher klein gegen die anderen betrachteten Effekte.

2. Excitonenhypothese. Die von SEITZ[18] aufgestellte Excitonenhypothese behauptet, daß bei der Absorption relativ stabile Excitonen gebildet werden. Die von verschiedenen Beobachtern durchgeführten Messungen zeigten, daß die Quantenausbeute für die Produktion von photolytischem Silber größer ist als diejenige für die Erzeugung von freien Elektronen. Excitonen könnten also photochemische Reaktionsprodukte erzeugen. Ähnliche Effekte seien in Alkalihalogeniden beobachtet. SMAKULA[19] erhielt die F-Bande bei Einstrahlen in den Ausläufer der Eigenabsorption, ohne daß Photoleitung beobachtet wurde[20]. Excitonen könnten also offenbar F-Zentren oder V-Zentren erzeugen[18]. Andererseits zeigten APKER und TAFT[21], daß Excitonen aus F-Zentren Elektronen befreien können.

Von HECHT[22], LEHFELDT[23] und den Beobachtern des Kristallzähler-Effektes[24, 25] ist sichergestellt, daß in Silberhalogeniden die Defektelektronenleitung gegenüber der Überschußelektronenleitung zu vernachlässigen ist. Es sollen daher nur Reaktionsmechanismen auf dieser Grundlage betrachtet werden.

a) Mechanismus mit F-Zentren. In Anlehnung an SEITZ wird angenommen, daß die Excitonen unter Zurücklassung von Defektelektronen mit Bromionenlücken Farbzentren bilden. Aus diesen Farbzentren sollen die Elektronen durch nachkommende Excitonen befreit werden.

Bezeichnungen:

Br^-: Gitterkonzentration der Bromionen
E: Gitterkonzentration der Excitonen
x_B: Gitterkonzentration der Anionenlücken $Br_\square$
F: Gitterkonzentration der Farbzentren
n: Gitterkonzentration der Überschußelektronen e^-
ε: Gitterkonzentration der Defektelektronen e^+
B: Bestrahlungsstärke

[18] Siehe Fußnote 9 auf S. 458.
[19] SMAKULA, A.: Z. Physik **59**, 603 (1930); **63**, 762 (1930).
[20] HILSCH, R., u. R.W. POHL: Z. Physik **68**, 721 (1931).
[21] APKER, L.A., u. E. TAFT: Phys. Rev. **81**, 698 (1951).
[22] Siehe Fußnote 4 auf S. 457.
[23] Siehe Fußnote 5 auf S. 457.
[24] BROWN, F.C.: Phys. Rev. **97**, 355 (1955).
[25] ALLEMOND, CH., u. J. ROSSEL: Helv. phys. Acta **27**, 519 (1954).

Reaktionsgleichungen:

$$\mathrm{Br}^- + B \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} \mathrm{Exc.}, \tag{6}$$

$$\mathrm{Exc.} + \mathrm{Br}_\square \xrightarrow{k_3} F\text{-Zentr.} + e^+, \tag{7}$$

$$e^+ + F\text{-Zentr.} \xrightarrow{k_4} \mathrm{Br}_\square, \tag{8}$$

$$\mathrm{Exc.} + F\text{-Zentr.} \xrightarrow{k_5} e^- + \mathrm{Br}_\square, \tag{9}$$

$$e^- + \mathrm{Br}_\square \xrightarrow{k_6} F\text{-Zentr.}, \tag{10}$$

$$e^- + e^+ \xrightarrow{k_7} \mathrm{Br}^-. \tag{11}$$

Anfangsbedingungen. Für $t = 0$ soll gelten:

$$E = 0, \quad F = 0, \quad n = 0, \quad \varepsilon = 0, \quad x_B = y. \tag{12}$$

Ferner wird die Konzentration der Bromionen konstant gesetzt:

$$\mathrm{Br}^- = N. \tag{13}$$

Kinetische Differentialgleichungen:

$$\frac{dE}{dt} = k_1 NB - k_2 E - k_3 E x_B - k_5 EF, \tag{14}$$

$$\frac{dx_B}{dt} = -k_3 E x_B + k_4 \varepsilon F + k_5 EF - k_6 n x_B, \tag{15}$$

$$\frac{dF}{dt} = k_3 E x_B - k_4 \varepsilon F - k_5 EF + k_6 n x_B, \tag{16}$$

$$\frac{dn}{dt} = k_5 EF - k_6 n x_B - k_7 n \varepsilon, \tag{17}$$

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = k_3 E x_B - k_4 \varepsilon F - k_7 n \varepsilon. \tag{18}$$

Bei Beachtung der Anfangsbedingungen können die beiden Beziehungen

$$x_B + F = y, \tag{19}$$

$$x_B - n + \varepsilon = y \tag{20}$$

daraus abgeleitet werden. Diese setzt man in das System (14) bis (18) wieder ein und erhält drei Gleichungen für E, x_B und n. Für diese drei Konzentrationen werden nun Reihenentwicklungen nach der Zeit t angesetzt:

$$E = \sum_{i=0}^{\infty} a_i t^i; \qquad x_B = \sum_{i=0}^{\infty} b_i t^i; \qquad n = \sum_{i=0}^{\infty} c_i t^i. \tag{21 a bis c}$$

Durch einen Koeffizientenvergleich kann die Elektronenkonzentration in Abhängigkeit von der Zeit berechnet werden. Es ergibt sich

$$\left.\begin{aligned} n = {} & \tfrac{1}{8} (k_1 N B)^2 k_3 k_5 y t^4 - \\ & - (k_1 N B)^2 k_3 k_5 y \left[\tfrac{1}{40} k_6 y + \tfrac{1}{12} (k_2 + k_3 y)\right] t^5 + \cdots . \end{aligned}\right\} \tag{22}$$

Das 1. Glied beschreibt die Erzeugung von Elektronen an Bromlücken. Es ist quadratisch in B, da zwei Excitonen zur Erzeugung eines Elektrons notwendig sind. Die Elektronenkonzentration ist in erster Näherung proportional y, der Anfangskonzentration der Bromlücken. Das 2. Glied beschreibt den Einfang von Elektronen an Bromlücken sowie die Vernichtung von Excitonen durch Rekombination und Einfang an Bromlücken. In dieser Näherung geht die Rekombination von Elektronen mit Defektelektronen auf direktem Wege oder an Bromlücken nicht ein.

b) Mechanismus mit V-Zentren. Es soll noch untersucht werden, ob eine Erklärung der Versuchsergebnisse unter Berücksichtigung von V-Zentren möglich ist. Wenn ein Exciton an einer Silberionenlücke dissoziiert, so würde sich dort ein V-Zentrum (Defektelektron in Kationenlücke) bilden und ein Elektron übrigbleiben. Wir wollen den günstigen Fall annehmen, daß sich dieses Elektron frei bewegen kann.

Neue Bezeichnungen:

$x_\square$: Gitterkonzentration der Kationenlücken $Ag_\square$

V: Gitterkonzentration der V-Zentren

Reaktionsgleichungen*:

$$Br^- + B \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} \text{Exc.}, \tag{23}$$

$$\text{Exc.} + Ag_\square \overset{k_3}{\rightarrow} \text{V-Zentr.} + e^-, \tag{24}$$

$$e^- + V\text{-Zentr.} \overset{k_4}{\rightarrow} Ag_\square, \tag{25}$$

$$e^- + Br_\square \overset{k_5}{\rightarrow} F\text{-Zentr.} \tag{26}$$

Anfangsbedingungen: Für $t = 0$ soll gelten:

$$E = 0, \quad V = 0, \quad F = 0, \quad n = 0, \quad x_B = y, \quad x_\square = y_1. \tag{27}$$

Außerdem ist:

$$Br^- = N. \tag{28}$$

Kinetische Differentialgleichungen:

$$\frac{dE}{dt} = k_1 N B - k_2 E - k_3 E x_\square, \tag{29}$$

$$\frac{dx_\square}{dt} = -k_3 E x_\square + k_4 n V, \tag{30}$$

$$\frac{dV}{dt} = k_3 E x_\square - k_4 n V, \tag{31}$$

$$\frac{dn}{dt} = k_3 E x_\square - k_4 n V - k_5 n x_B, \tag{32}$$

* Hier und im folgenden werden dieselben k_i mit neuer Bedeutung verwendet, da eine Verwechslung nicht zu befürchten ist.

$$\frac{dx_B}{dt} = -k_5 n x_B, \tag{33}$$

$$\frac{dF}{dt} = k_5 n x_B. \tag{34}$$

Die weitere Rechnung wird wie oben durchgeführt. Man bekommt folgende Reihenentwicklung für die Elektronenkonzentration:

$$\left.\begin{aligned} n = \tfrac{1}{2} k_1 NB k_3 y_1 t^2 - \tfrac{1}{6} k_1 NB\, k_3 y_1 (k_2 + k_3 y_1 + k_5 y)\, t^3 + \\ + \tfrac{1}{4} k_1 NB\, k_3 y_1 \left[\tfrac{1}{6}(k_2 + k_3 y_1)^2 - \tfrac{1}{2} k_1 NB\, k_3 + \right. \\ \left. + \tfrac{1}{6} k_5 y (k_2 + k_3 y_1 + k_5 y)\right] t^4 \ldots . \end{aligned}\right\} \tag{35}$$

Bei diesem Mechanismus ist die Elektronenkonzentration proportional B, d.h. ein Lichtquant führt zu einem freien Elektron. Außerdem ist n proportional y_1, der Anfangskonzentration der Silberlücken. Während im 1. Glied die Erzeugung von Elektronen an Silberlücken enthalten ist, zeigt das 2. den Einfang an Bromlücken. Der Einfang von Elektronen an V-Zentren spielt erst in höherer Näherung eine Rolle.

3. Direktanregung. Wie wir in der Diskussion sehen werden, können die Versuchsergebnisse mit der Excitonenhypothese nicht widerspruchsfrei gedeutet werden. Deshalb soll noch ein Mechanismus durchgerechnet werden, bei dem die Elektronen durch Licht direkt ins Leitfähigkeitsband gelangen. Einfangprozesse an den Störstellen werden berücksichtigt.

Neue Bezeichnungen:

x_S: Gitterkonzentration der zweiwertigen Zusatzanionen (Se^{--})

x'_S: Gitterkonzentration der einwertigen Zusatzanionen (Se^{-})

Reaktionsgleichungen*:

$$Br^- + B \xrightarrow{k_1} e^- + e^+, \tag{36}$$

$$e^- + e^+ \xrightarrow{k_2} Br^-, \tag{37}$$

$$e^- + Br_\square \xrightarrow{k_3} F\text{-Zentr.}, \tag{38}$$

$$e^+ + F\text{-Zentr.} \xrightarrow{k_4} Br_\square, \tag{39}$$

$$e^+ + Se^{--} \xrightarrow{k_5} Se^-, \tag{40}$$

$$Se^- + e^- \xrightarrow{k_6} Se^{--}. \tag{41}$$

Anfangsbedingungen: Für $t = 0$ soll sein:

$$n = 0, \quad \varepsilon = 0, \quad F = 0, \quad x'_S = 0, \quad x_B = y, \quad x_S = y_2. \tag{42}$$

* Siehe Fußnote auf S. 472.

Außerdem soll gelten:

$$\mathrm{Br}^- = N. \tag{43}$$

Kinetische Differentialgleichungen:

$$\frac{dn}{dt} = k_1 NB - k_2 n\varepsilon - k_3 n x_B - k_6 n x'_S, \tag{44}$$

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = k_1 NB - k_2 n\varepsilon - k_4 \varepsilon F - k_5 \varepsilon x_S, \tag{45}$$

$$\frac{dx_B}{dt} = - k_3 n x_B + k_4 \varepsilon F, \tag{46}$$

$$\frac{dF}{dt} = k_3 n x_B - k_4 \varepsilon F, \tag{47}$$

$$\frac{dx_S}{dt} = - k_5 \varepsilon x_S + k_6 n x'_S, \tag{48}$$

$$\frac{dx'_S}{dt} = k_5 \varepsilon x_S - k_6 n x'_S. \tag{49}$$

Die Reihenentwicklung für die Elektronenkonzentration lautet:

$$\left.\begin{aligned} n = k_1 NB\, t - \frac{1}{2} k_1 NB\, k_3\, y\, t^2 + \frac{1}{3} k_1 NB \left[\frac{1}{2}(k_3 y)^2 - k_1 NB k_2\right] t^3 + \\ + \frac{k_1 NB}{4}\left[k_1 NB\left(\frac{5}{6} k_2 k_3 y + \frac{1}{2} k_3^2 y + \frac{1}{2}(k_2 - k_6)\, k_5\, y_2\right) - \right. \\ \left. - \frac{1}{6}(k_3 y)^3\right] t^4 \ldots \end{aligned}\right\} \tag{50}$$

Das 1. Glied beschreibt die Erzeugung von Elektronen durch Licht proportional B, das 2. den Einfang von Elektronen an Bromlücken. Die Rekombination mit Defektelektronen ist im 3. Glied enthalten. Das 4. Glied beschreibt die Reaktionen mit den Fremdanionen: Einfang von Defektelektronen, die damit für die Rekombination mit Elektronen ausfallen, sowie die Rekombination von Elektronen und Defektelektronen an Fremdanionen. Die Rekombination der Elektronen an Bromlücken ist ein höherer Effekt und in dieser Näherung nicht enthalten.

Diskussion

Es soll nun untersucht werden, welcher der drei Reaktionsmechanismen am besten mit den Versuchsergebnissen übereinstimmt. Dazu dienen die drei Gl. (22), (35) und (50). Zunächst ist die Vielzahl der eingehenden Konstanten verwirrend. In Silberhalogeniden kann man durch geringe Zusätze nur wenige Konstanten in bekannter Weise ändern. Dies sind in unserem Fall die Anfangskonzentrationen der fehlgeordneten und der Zusatzteilchen: y, y_1, y_2. Alle Reaktionskonstanten k_i bleiben durch den Zusatz unverändert. Auf diese Weise

kann hier in Verbindung mit den in Fig. 2, 4 und 7 dargestellten Versuchen eine Entscheidung zwischen den drei Mechanismen getroffen werden.

Zuerst sei an die Verschiebung der Fehlordnung durch Zugabe zweiwertiger Ionen erinnert. Der Zusatz wird bei hoher Temperatur zugegeben, wo sich alle Gleichgewichte einstellen können. Die folgende Darstellung berücksichtigt nur die FRENKELsche und die SCHOTTKYsche Fehlordnung, die Assoziation von Fehlstellen wird vernachlässigt. Bezeichnet man mit y_3 die Differenz zwischen dem zweiwertigen Kationenzusatz und dem zweiwertigen Anionenzusatz, so erhält man folgendes Gleichungssystem*:

$$x_{\bigcirc} \cdot x_{\square} = k_1, \tag{51}$$

$$x_{\square} \cdot x_B = k_2, \tag{52}$$

$$x_{\bigcirc} - x_{\square} + x_B + y_3 = 0 \tag{53}$$

($x_{\bigcirc}$ = Gitterkonzentration der Silberionen auf Zwischengitterplätzen). Führt man relative Konzentrationen durch die Beziehungen

$$z = \frac{y_3}{2\sqrt{k_1 + k_2}}, \tag{54a}$$

$$\xi_{\bigcirc} = \frac{x_{\bigcirc}}{\sqrt{k_1 + k_2}}, \quad \xi_{\square} = \frac{x_{\square}}{\sqrt{k_1 + k_2}}, \quad \xi_B = \frac{x_B}{\sqrt{k_1 + k_2}} \tag{54b, c, d}$$

ein, dann ergibt sich die Lösung in der einfachen Form

$$\xi_{\bigcirc} = \frac{1}{1 + k_2/k_1}\left(\sqrt{1 + z^2} - z\right), \tag{55}$$

$$\xi_{\square} = \sqrt{1 + z^2} + z, \tag{56}$$

$$\xi_B = \frac{1}{1 + k_1/k_2}\left(\sqrt{1 + z^2} - z\right). \tag{57}$$

Die relativen Fehlordnungskonzentrationen hängen nur von dem Verhältnis der FRENKELschen zur SCHOTTKYschen Fehlordnung k_1/k_2 ab. In der Fig. 12 sind die drei Konzentrationen in Abhängigkeit vom Zusatz dargestellt. Durch Zugabe von zweiwertigen Anionen (Se^{--}) wird die Konzentration der Bromlücken x_B und der Silberionen auf Zwischengitterplätzen $x_{\bigcirc}$ stark erhöht, die Zahl der Silberlücken $x_{\square}$ nimmt ab. Im Kristall mit Zusatz ist y also wesentlich größer, y_1 aber kleiner als im reinen Kristall ($z = 0$).

Nach (22) ist n proportional y. Der Photostrom müßte daher in Kristallen mit Zusatz zumindest am Anfang größer sein als im reinen Kristall. Die in den Fig. 4 und 7 dargestellten Versuche zeigen gerade das umgekehrte Verhalten. Der erste Excitonenmechanismus kann damit bereits aus der weiteren Betrachtung ausgeschieden werden.

Die Erzeugung von Elektronen an V-Zentren ist nach (35) proportional y_1. Da nach Fig. 12 y_1 im Kristall mit Zusatz kleiner ist als im reinen Kristall, werden die Versuche Fig. 4 und 7 von dem 2. Excitonenmechanismus grundsätzlich richtig wiedergegeben. Hier bringt

* Siehe Fußnote auf S. 472.

Fig. 2 die Entscheidung. Ist der Kristall mit Zusatz einmal vorbestrahlt worden, so zeigt er bei der 2. Belichtung ein ähnliches Verhalten wie der reine Kristall in Fig. 7. Durch die 1. Bestrahlung werden beim 2. Excitonenmechanismus V-Zentren erzeugt. Von der Gesamtzahl der vor der Bestrahlung vorhandenen Silberlücken $Ag_{\square}$ ist also ein Teil verbraucht worden und fällt für die weitere Elektronenerzeugung aus. y_1 ist kleiner geworden. Dann müßte bei der 2. Bestrahlung auch der Strom kleiner

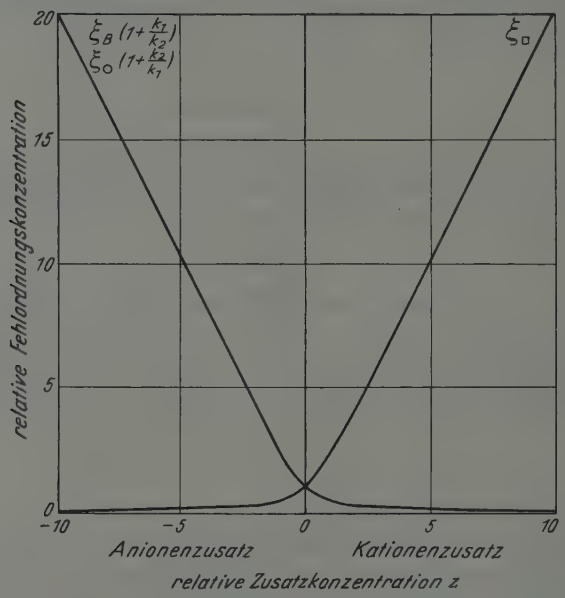


Fig. 12. Konzentration der fehlgeordneten Ionen Ag_O, $Ag_\square$, $Br_\square$ in Abhängigkeit von zweiwertigen Anionen- und Kationenzusätzen

sein als im ersten Falle. Die Beschreibung der Versuche durch Elektronenerzeugung an Silberlücken ist daher ebenfalls nicht möglich,

Die beiden Grundformen der Excitonenhypothese, die F-Zentren oder V-Zentren in die Betrachtung einbeziehen, können im vorliegenden Fall nicht maßgebend sein. Eine Beschreibung der Versuche mit komplizierteren Excitonenmechanismen ist grundsätzlich nicht ausgeschlossen. Sie ist jedoch nach den bisherigen Ausführungen sehr unwahrscheinlich, sofern keine Effekte an Korngrenzen und Versetzungen betrachtet werden. Die Versuche sind aber an kompaktem Material durchgeführt, wo diese Effekte keine so große Rolle wie beispielsweise in photographischen Emulsionen spielen dürften.

Die Gl. (50) dagegen gibt den Verlauf der Kurven der Fig. 2, 4 und 7 qualitativ richtig wieder. Das 2. Glied, welches n vermindert, ist in zusatzfreien Kristallen sehr klein, in Kristallen mit Se^{--}-Ionen groß.

Die vom Licht befreiten Elektronen werden zuerst in $Br_{\square}$ eingefangen. Später erfolgt ein Anstieg mit t^3 und t^4, wie es Fig. 4 zeigt. Wurde der Kristall vorbestrahlt, so ist y wegen der Auffüllung der Bromlücken zu Farbzentren kleiner geworden. Ein Verhalten, das sich mehr dem des reinen Kristalls angleicht, ist die Folge davon.

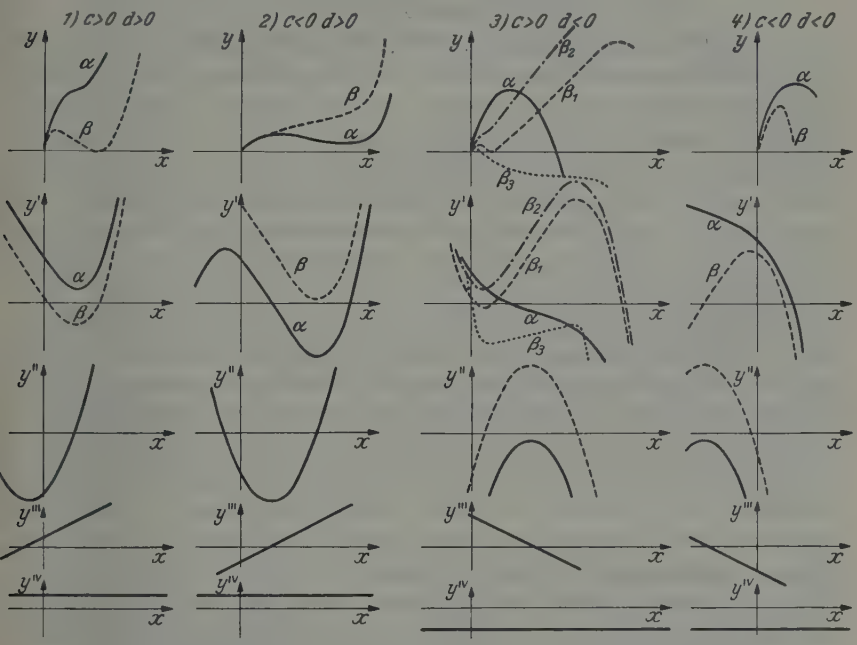


Fig. 13. Mögliche Formen von Parabeln 4. Grades, die der Bedingung (59) genügen

Daß die Kurven der Fig. 4 von der Gl. (50) qualitativ wiedergegeben werden, ist in Fig. 13 gezeigt. Es sind die möglichen Formen von Gleichungen 4. Grades

$$y = a x + b x^2 + c x^3 + d x^4 \tag{58}$$

aufgezeichnet. Nach (50) ist immer

$$a > 0, \quad b < 0. \tag{59}$$

Dann bleiben noch die vier Fälle

$$\left.\begin{array}{lll} 1. & c > 0 & d > 0. \\ 2. & c < 0 & d > 0. \\ 3. & c > 0 & d < 0. \\ 4. & c < 0 & d < 0. \end{array}\right\} \tag{60}$$

Die Kurvenformen, die sich daraus ergeben, sind aus den Ableitungen von (58) konstruiert worden. Danach können für die Koeffizienten

bereits gewisse einschränkende Bedingungen abgelesen werden. Ausgeschlossen sind z.B. die Fälle 3α, $3\beta_3$, 4α, 4β. Ein qualitativ richtiges Bild der Anstiegskurven ergeben 1β, 2α, $3\beta_1$, wenn man berücksichtigt, daß der anfängliche Strom unterhalb der Meßbarkeit liegt.

Zusammenfassung

In einer Wechselstrombrücke wird die Photoleitung von Silberbromidkristallen mit geringen Zusätzen von Ag_2S, Ag_2Se oder Ag_2Te im Temperaturbereich von $-170°$ C bis $-70°$ C gemessen. Damit werden die Fragen nach dem Anregungsmechanismus und nach dem Endzustand des Elektrons bei Absorption eines Lichtquants in der dem Anionenzusatz zugeordneten Bande geklärt. In Silberhalogeniden liegt insofern ein günstiger Fall vor, als man die Konzentrationen der fehlgeordneten Ionen und damit auch der Fangstellen für Elektronen durch den Zusatz in weiten Grenzen verändern kann.

Eine Hypothese über den Anregungsmechanismus, wonach Leitungselektronen in Silberhalogeniden durch die Wechselwirkung von Excitonen mit Gitterfehlstellen sekundär entstehen sollen, wird widerlegt. Das verschiedene Verhalten der Kristalle mit und ohne zweiwertige Anionenzusätze beim zeitlichen Anwachsen des Stromes weist auf eine Direktanregung der Elektronen und nachfolgenden Einfang in Gitterfehlstellen (z.B. Bromlücken) hin. Die Entscheidung kann mit Hilfe der Reaktionskinetik getroffen werden, indem der zeitliche Verlauf der Elektronenkonzentration für drei verschiedene Modelle berechnet wird. Unsere Auffassung wird durch die Beobachtung gestützt, daß die Veränderungen während der Bestrahlung in Kristallen mit Zusatz zweiwertiger Anionen mit rotem Licht rückgängig gemacht werden können.

Die Absorption der Elektronenfänger hängt vom Zusatz (Ag_2S, Ag_2Se, Ag_2Te) ab und liegt zwischen 600 mμ und 1000 mμ. Durch die Besetzung von Elektronenfallen vergrößert sich die Gesamtempfindlichkeit des Kristalles auch im blauen und grünen Spektralbereich erheblich. Dies kann durch eine Erhöhung der Driftbeweglichkeit gedeutet werden. Die im kurzwelligen Spektrum auftretenden Maxima der Photoleitfähigkeit stimmen in ihrer Wellenlänge genau mit den der Eigenabsorption vorgelagerten Banden des Zusatzes (Ag_2S: 490 mμ, Ag_2Se: 513 mμ, Ag_2Te: 548 mμ) überein. Damit ist gezeigt, daß die Absorption in diesen Banden zur Erzeugung freier Leitungselektronen und nicht zu Anregungszuständen führt.

Für die Anregung zu dieser Arbeit, sowie für fördernde Diskussionen danke ich Herrn Prof. Dr. O. Stasiw herzlich.

Zeitschrift für Physik, Bd. 146, S. 479—495 (1956)

Aus dem Institut für Kristallphysik
der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Berlin-Adlershof

Elektronenleitung in Silberbromid mit Zusätzen nach der Bestrahlung bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs

Von

LOTHAR JUNG

Mit 17 Figuren im Text

(Eingegangen am 7. Juli 1956)

Silberbromidkristalle, die bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs mit blauem Licht vorbestrahlt wurden, bleiben auch im Dunkeln noch elektrisch leitend. Diesen Effekt nannte LEHFELDT „lichtelektrischen Sekundärstrom". Neue Experimente mit zusatzhaltigen AgBr-Kristallen zeigen beim Erwärmen Strommaxima, deren Lage vom Zusatz abhängt. Ein Zusammenhang mit Störstellen muß also vorhanden sein. Aus dem Verhalten des Stromes in den Maxima und bei Rotbestrahlung wird ein Modell entwickelt. Danach ist eine Rekombination zwischen Elektron und Loch nur an der Störstelle und unter Aufwendung einer Aktivierungsenergie möglich.

I. Einleitung

LEHFELDT[1,2] konnte in Silberhalogenidkristallen bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs durch Bestrahlung mit etwa 10^{14} Lichtquanten der Wellenlänge 405 mμ einen leitenden Zustand herstellen. Der vorher vollständig isolierende Kristall wird durch die Bestrahlung zu einem dauernden Leiter, sofern seine Temperatur nicht erhöht wird. Die elektronische Natur des Dauerstromes wurde mit Hilfe von Überführungsmessungen nachgewiesen. Dieser zunächst erstaunliche Effekt wurde von ihm noch nicht gedeutet.

MOTT und GURNEY[3] versuchten ihn zu erklären. Sie nehmen an, daß sich in der Nähe der Elektroden durch die Bestrahlung positive Raumladungen aufbauen, die mit den Elektroden eine Doppelschicht bilden. Daher wird die Energie, die notwendig ist, um Elektronen aus dem Metall in den Kristall hineinzubringen, verkleinert. Die Elektronen können so aus der Kathode in den Kristall eintreten. Auch SEITZ[4] nimmt Raumladungseffekte als Ursache des Sekundärstromes an.

[1] LEHFELDT, W.: Göttinger Nachr. **1**, 171 (1935).

[2] LEHFELDT, W.: Göttinger Nachr. **2**, 263 (1933).

[3] MOTT, N. F., u. R. W. GURNEY: Electronic Processes in Ionic Crystals, S. 187. 1940.

[4] SEITZ, F.: Rev. Mod. Phys. **23**, 339 (1951).

Unverständlich bleibt dann, warum bei Temperaturänderungen unterhalb von —200° C der Effekt reversibel ist[5].

Durch die lichtelektrischen Versuche war bekannt[6], daß Zusätze den Elektronenstrom stark beeinflussen können. Auch hier erwartete man durch Verwendung von Kristallen mit Zusätzen zur Deutung der Erscheinungen beitragen zu können.

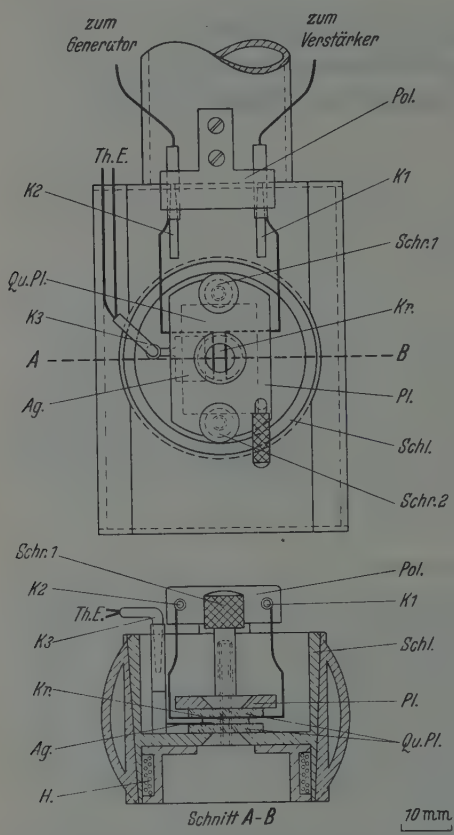


Fig. 1. Kristallhalter am H_2-Kryostaten. *Ag* Silberblech, *H* Heizung, *K 1*, *K 2*, *K 3* konische Stifte, *Kr* Kristall, *Pl* Kupferplatte mit Griff, *Pol* Polystyrolstück, *Qu.Pl* Quarzglasplatten, *Schl* Schliffeinsatzteil, *Schr 1*, *Schr 2* Rändelschrauben, *Th.E* Thermoelement

II. Apparatives

Der elektrische Teil der Apparatur ist der gleiche wie der bei den lichtelektrischen Versuchen[7]. Auch die Kristallherstellung ist dort behandelt.

Für die Messungen bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs wurde ein neuer Kryostat gebaut. Er gestattete es, das Präparat bei beliebigen Temperaturen zwischen 20° C und —253° C zu untersuchen und besteht aus drei Gefäßen, die durch Hochvakuum voneinander und nach außen isoliert sind. Die beiden äußeren dienen als Strahlungsschutz für das innere Gefäß. Sie werden mit flüssiger Luft bzw. mit flüssigem Wasserstoff gefüllt. Das innere Gefäß mit dem Kristallhalter zeigt Fig. 1. Der Kristall *Kr* wird mit Hilfe der Kupferplatte *Pl* und den Rändelschrauben *Schr 1, 2* zwischen den beiden Quarzplatten *Qu.Pl* in ein Schliffteil *Schl* außerhalb des Kryostaten montiert. Nach Einsetzen des Schliffes *Schl* in den Kryostaten stellt man die elektrische Verbindung zur Brücke dadurch her, daß man die in den Kristall eingepreßten Elektroden aus 0,2 mm starkem Silberdraht mit den beiden

[5] Siehe Fußnote 1 auf S. 479.
[6] JUNG, L.: Voranstehende Arbeit.
[7] Siehe Fig. 1 der voranstehenden Arbeit auf S. 459.

konischen Stiften *K 1*, *K 2* in deren Gegenstücken festklemmt. Die Hülsen für *K 1* und *K 2* werden von dem Polystyrolstück *Pol* hochisoliert gehalten. Zur Einstellung von Zwischentemperaturen dient die Heizung, die durch einen federnden isolierten Kontakt an der Rückseite des mit Wasserstoff gefüllten Kupferrohres mit ihrer Stromzuführung verbunden wird. Das Thermoelement *Th.E* ist an den konischen Stift *K 3* angelötet und wird durch Eindrücken von *K 3* in das Gegenstück in Wärmekontakt mit dem Silberblech gebracht, das links unter einem Teil des Kristalles liegt.

Diese Art der Kristallhalterung hat den Vorteil, daß der Kristall allseitig von dem Kühlmittel umgeben ist und so die Temperatur gut annimmt. Außerdem kann er verhältnismäßig bequem außerhalb des Kryostaten montiert werden. Die konischen Stifte erwiesen sich als sehr zuverlässige und auch im Dunkeln leicht zu handhabende Kontakte.

Die rechte der beiden vom Kristall nach oben zum Vorverstärker gehenden Leitungen wurde mit Polystyrol besonders hoch isoliert. Ein Polystyrolzwischenschliff führt sie vakuumdicht durch den Deckel des Kryostaten.

III. Vergleich mit den Versuchen bei der Temperatur der flüssigen Luft

1. Zeitlicher Anstieg des Photostromes. Zuerst wurde nachgeprüft, ob die bei $-160°$ C gefundenen Gesetzmäßigkeiten[8] auch bei $-250°$ C

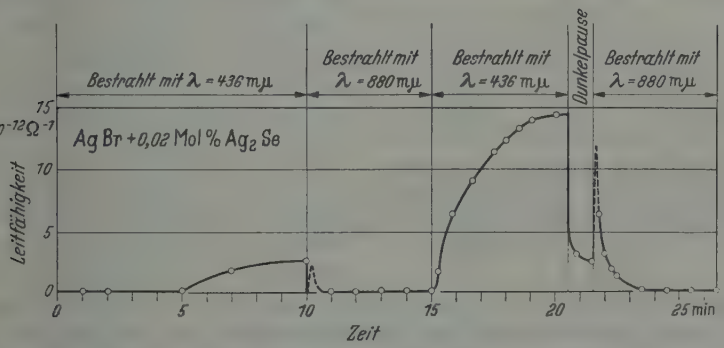


Fig. 2. Zeitlicher Verlauf der Leitfähigkeit in einem AgBr-Kristall mit Ag_2Se-Zusatz bei $-250°$ C. Die Bestrahlung erfolgte mit $6{,}9 \cdot 10^{11}$ bzw. $5{,}3 \cdot 10^{12}$ Lichtquanten pro sec der Wellenlänge 436 mμ und mit $4{,}8 \cdot 10^{15}$ bzw. $6{,}2 \cdot 10^{14}$ Lichtquanten pro sec der Wellenlänge 880 mμ

gültig sind. Im Zusammenhang mit der Diskussion über den Anregungsmechanismus war das in den Fig. 4 und 7 dieser Arbeit dargestellte zeitliche Anwachsen des Photostromes von besonderem Interesse. Bei $-250°$ C verhalten sich Kristalle mit und ohne Ag_2Se-Zusatz genau so unterschiedlich wie bei $-160°$ C. In Fig. 2 ist nochmals der Anstieg des

[8] Siehe Fußnote 6 auf S. 480.

Stromes in einer Probe mit Ag_2Se bei Anregung im Grundgitter für zwei verschiedene Intensitäten dargestellt.

2. Spektrale Empfindlichkeit. Nach der Bestrahlung mit 436 mμ treten auch bei der tiefen Temperatur Empfindlichkeitsmaxima auf, deren spektrale Lage mit den Maxima bei höherer Temperatur übereinstimmt. Außerdem ist in Fig. 2 das von einer Stromspitze begleitete Ausbleichen der Fänger bei Belichtung mit der Wellenlänge 880 mμ eingetragen. Wegen dieser qualitativen Übereinstimmung können die Deutungen der vorigen Arbeit hierher übernommen werden.

IV. Zeitlicher Abfall des Stromes

1. Kristalle mit zweiwertigen Fremdanionen. In Kristallen mit Zusatz von Ag_2S, Ag_2Se, Ag_2Te fallen die Leitfähigkeit und die relative Kapazitätsänderung nach der Bestrahlung mit 436 mμ bis auf einen sehr kleinen Wert ab. Den Anfang dieser Abnahme stellt die Fig. 3 für einen Kristall mit Tellurzusatz dar. Das ist grundsätzlich das gleiche Verhalten wie bei −160° C.

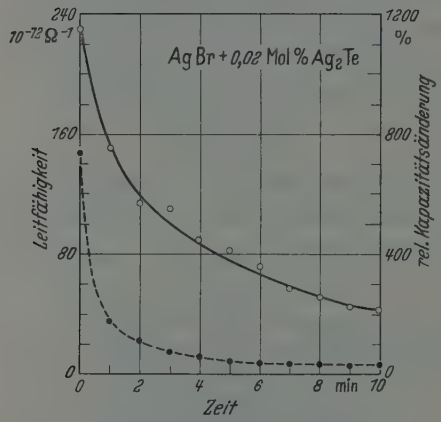


Fig. 3. Abnahme der Leitfähigkeit (ausgezogene Kurve) und der relativen Kapazitätsänderung (gestrichelte Kurve) eines AgBr-Kristalls mit 0,02 Mol-% Ag_2Te-Zusatz bei −250° C nach der Bestrahlung mit $2{,}9 \cdot 10^{16}$ Lichtquanten der Wellenlänge 436 mμ

2. Kristalle ohne Zusatz und mit Fremdkationen. Während die Leitfähigkeit zusatzfreier Proben bei −160° C im allgemeinen bereits eine Minute nach der Bestrahlung mit 436 mμ auf verschwindende Beträge abgefallen war, zeigt sich bei −250° C ein starker Dunkelstrom. Sein Abfall wird durch Bestrahlen mit Rotlicht beschleunigt. Dieser ist in Fig. 4 und 5 eingetragen. Vollständige Isolation ist aber nicht zu erreichen. Es stellt sich sowohl mit als auch ohne Rotbestrahlung ein stationärer Zustand der Leitfähigkeit ein. Bisher wurden bei tiefer Temperatur keine Mittel gefunden, die diesen „Sekundärstromzustand" zerstören können. Von den durch die 436 mμ-Bestrahlung erzeugten Elektronen bleibt demnach ein Teil immer frei. Ein neues Gleichgewicht hat sich im Kristall eingestellt, wodurch der vorher isolierende Ionenkristall bei −250° C ein Leiter geworden ist. Diese Tatsache ist deshalb erstaunlich, weil für die Elektronen genügend Zentren zur Rekombination vorhanden sein müßten, z. B. die Defektelektronen. Die Rekombination der Leitfähigkeitselektronen mit diesen Zentren muß also gestört sein.

Ein Teil der befreiten Elektronen befindet sich nach der Belichtung in Fallen. Von dem roten Licht können diese Elektronen ins Leitfähigkeitsband gehoben werden und rekombinieren im Dunkeln wieder mit den Fehlstellen.

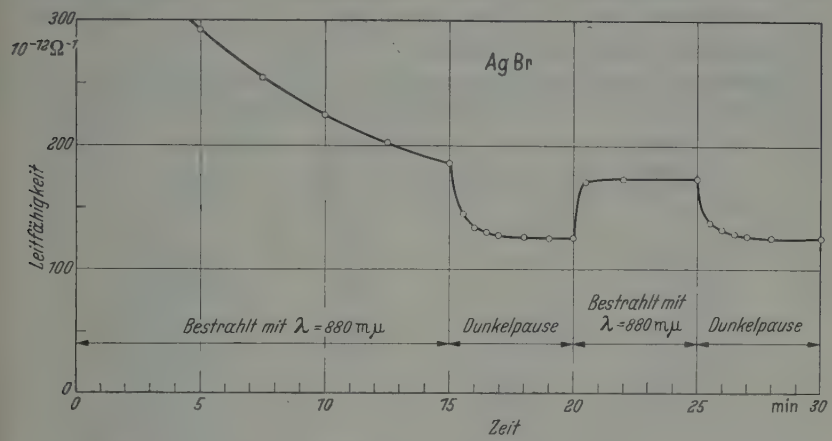


Fig. 4. Zeitlicher Verlauf der Leitfähigkeit eines zusatzfreien AgBr-Kristalls bei $-250°$ C nach der Bestrahlung mit $4{,}1 \cdot 10^{13}$ Lichtquanten der Wellenlänge 436 mμ. Intensität bei $\lambda = 880$ mμ: $4{,}8 \cdot 10^{15}$ Lichtquanten pro sec

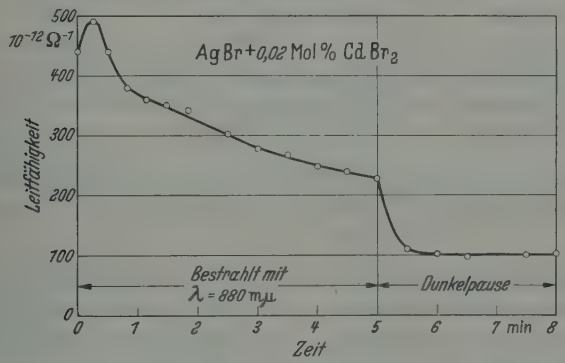


Fig. 5. Zeitlicher Verlauf der Leitfähigkeit eines AgBr-Kristalls mit 0,02 Mol-% $CdBr_2$ bei $-250°$ C nach der Bestrahlung mit $3{,}9 \cdot 10^{13}$ Lichtquanten der Wellenlänge 436 mμ. Intensität bei $\lambda = 880$ mμ: $9{,}1 \cdot 10^{14}$ Lichtquanten pro sec

V. Untersuchungen bei Zwischentemperaturen

1. Kristalle ohne Zusatz. Die mit dem Licht der Eigenabsorption (436 mμ) vorbestrahlten Kristalle wurden im Dunkeln langsam erwärmt. LEHFELDT[9] hatte angegeben, daß dann der Dunkelstrom nach einem Maximum bei $-250°$ C mit wachsender Temperatur monoton abnehmen würde und oberhalb von $-200°$ C nicht mehr reversibel sei. Das

[9] Siehe Fußnote 1 auf S. 479.

Ergebnis eines solchen Versuches mit unseren Kristallen zeigt die Fig. 6. Es wird bei $-195°$ C im Gegensatz zu LEHFELDT ein deutliches Maximum der Dunkelleitfähigkeit beobachtet. Die durch die Bestrahlung hervorgerufene Kapazitätsänderung sinkt im gleichen Gebiet auf 0. Kühlt man den Kristall erneut ab (Umkehrpunkt bei $-132°$ C), so sind keine Sekundärströme mehr zu beobachten.

Durch die Temperaturerhöhung werden die Elektronen erstens aus ihren Fallen befreit, daher ergibt sich ein Strommaximum. Zweitens

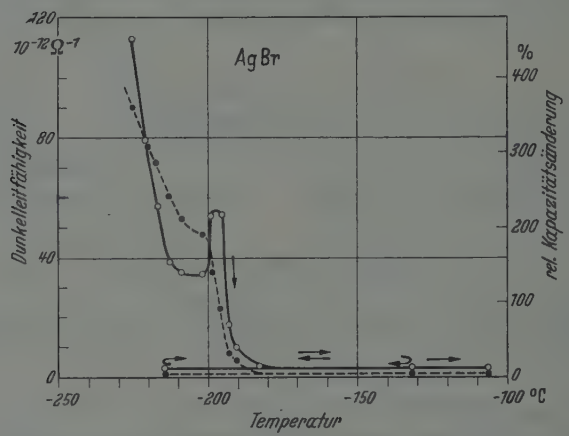


Fig. 6. Dunkelleitfähigkeit (ausgezogene Kurve) und relative Kapazitätsänderung (gestrichelte Kurve) eines zusatzfreien AgBr-Kristalls in Abhängigkeit von der Temperatur nach der Bestrahlung mit $1{,}2 \cdot 10^{14}$ Lichtquanten der Wellenlänge 436 mμ. Von $-132°$ C bis $-215°$ C wurde der Kristall erneut abgekühlt (durch Pfeile angedeutet)

rekombinieren sie, wie dieser Versuch zeigt. Ein Dauerstrom ist erst nach erneuter Bestrahlung mit blauem Licht bei tiefer Temperatur wieder meßbar.

2. Kristalle mit Fremdkationen. Das Verhalten der Kristalle, die bei $-250°$ C einen Dauerstrom gezeigt hatten, sollte auch bei höheren Temperaturen untersucht werden. Die Experimente dazu sind in den Fig. 7 und 8 dargestellt. Der Kristall mit CuBr-Zusatz hat ein Verhalten ähnlich dem, das LEHFELDT beschreibt. Das Maximum liegt bei etwa $-220°$ C. Die LEHFELDTschen Versuche können wahrscheinlich durch gewisse ungewollte Zusätze erklärt werden. Kristalle mit $CdBr_2$-Zusatz zeigen ein Maximum bei $-230°$ C mit zwei Nebenmaxima bei $-210°$ C und $-185°$ C.

Zur Deutung dieser Erscheinungen ist die Stabilität und Reversibilität des Prozesses sehr wichtig. Aus den Fig. 4 und 5 erkennt man bereits, daß der bei tiefer Temperatur fließende Dunkelstrom ein Dauerstrom ist, der über Stunden konstant bleibt. Dasselbe Verhalten ist auch bei den Versuchen der Fig. 7 und 8 zu beobachten, solange man nicht über die

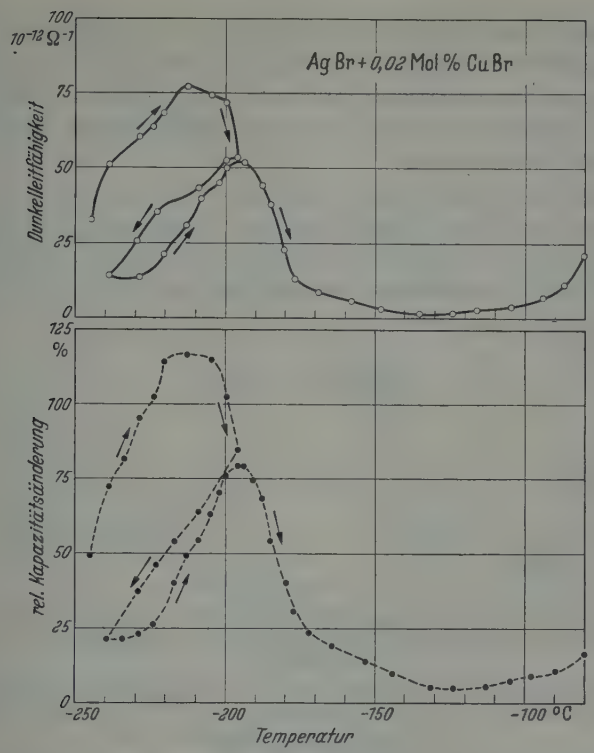


Fig. 7. Dunkelleitfähigkeit und relative Kapazitätsänderung eines AgBr-Kristalls mit 0,02 Mol-% CuBr-Zusatz in Abhängigkeit von der Temperatur nach Vorbestrahlung mit $1{,}1 \cdot 10^{14}$ Lichtquanten der Wellenlänge 436 mμ. Von −195° C bis −240° C wurde der Kristall erneut abgekühlt (durch Pfeile angedeutet)

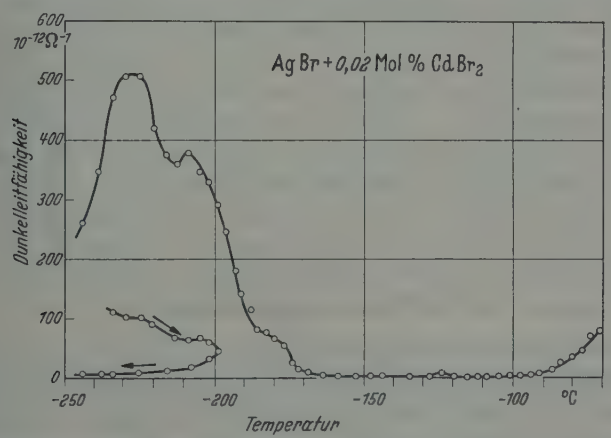


Fig. 8. Dunkelleitfähigkeit eines AgBr-Kristalls mit 0,02 Mol-% $CdBr_2$-Zusatz in Abhängigkeit von der Temperatur. Zuerst wurde die untere Kurve nach Vorbestrahlung mit $3{,}9 \cdot 10^{13}$ Lichtquanten der Wellenlänge 436 mμ gemessen. Dann wurde der Kristall erneut mit $2 \cdot 10^{13}$ Lichtquanten der Wellenlänge 436 mμ bei −250° C bestrahlt und die obere Kurve erhalten

dem Strommaximum entsprechende Temperatur hinausgeht. In diesem Temperaturgebiet ist also die Stromänderung reversibel. Hat man jedoch das Maximum überschritten, so mißt man beim erneuten Abkühlen nur noch einen schwachen Strom. Solche Umkehrkurven sind in den Fig. 6, 7 und 8 eingezeichnet.

Man kann auf Grund dieser Versuche eine Vorstellung von dem Mechanismus des Dauerstromes gewinnen. Elektronen, die durch die Belichtung bei tiefer Temperatur nach einer Wegstrecke im Leitungsband von flachen Fallen eingefangen worden sind, werden durch thermische

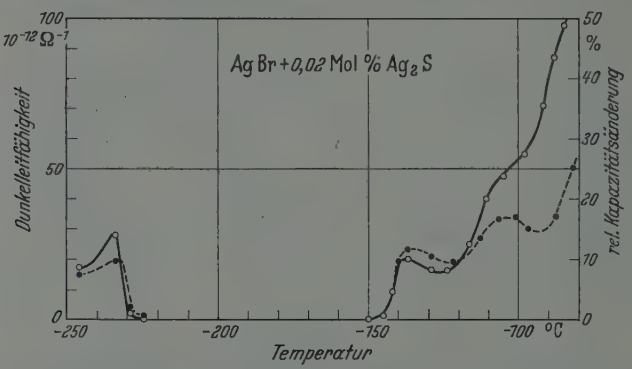


Fig. 9. Dunkelleitfähigkeit (ausgezogene Kurve) und relative Kapazitätsänderung (gestrichelte Kurve) eines AgBr-Kristalls mit 0,02 Mol-% Ag_2S-Zusatz in Abhängigkeit von der Temperatur nach der Bestrahlung mit $8{,}6 \cdot 10^{15}$ Lichtquanten der Wellenlänge 436 mμ

Energie aus diesen befreit. Sie stehen mit den Fallen im Gleichgewicht. Ein weiterer Prozeß (z.B. Rekombination mit Defektelektronen) darf unterhalb der Temperatur des Strommaximums nicht auftreten, da sonst keine Reversibilität gewährleistet wäre. Erst oberhalb des Maximums setzt Rekombination ein, wodurch diese Elektronen für immer für den Vorgang verlorengehen. Die Frage nach dem Rekombinationsmechanismus ist noch zu klären. Grundsätzlich möglich wäre die Rekombination durch den Übergang des Elektrons vom Leitungsband ins Valenzband 1. auf direktem Wege, 2. an einer bestimmten Störstelle oder 3. an den Elektronenfallen, aus denen die Leitfähigkeitselektronen in dem Strommaximum stammen. Die Rekombination müßte in allen drei Fällen von einer bestimmten Temperatur an merklich einsetzen.

3. Kristalle mit zweiwertigen Fremdanionen. Experimentell muß noch der Verbleib der Elektronen in Kristallen mit Ag_2S-, Ag_2Se- und Ag_2Te-Zusatz geklärt werden. Durch ihre große Konzentration von Fallen ist ein kleinerer Strom als in reinen Kristallen und solchen mit Kationenzusätzen zu erwarten. Strommaxima müßten auch gefunden werden, falls die Empfindlichkeit der Apparatur ausreicht. In den Fig. 9, 10 und 11

sind die entsprechenden Versuche zusammengestellt. In allen diesen Kristallen sind Strommaxima meßbar. Sie liegen in den Proben mit

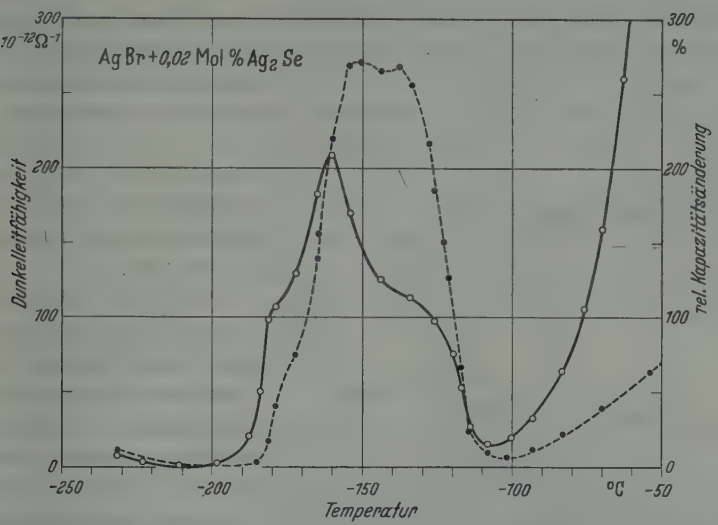


Fig. 10. Dunkelleitfähigkeit (ausgezogene Kurve) und relative Kapazitätsänderung (gestrichelte Kurve eines AgBr-Kristalls mit 0,02 Mol-% Ag_2Se-Zusatz in Abhängigkeit von der Temperatur nach der Bestrahlung mit $8{,}6 \cdot 10^{15}$ Lichtquanten der Wellenlänge 436 mμ

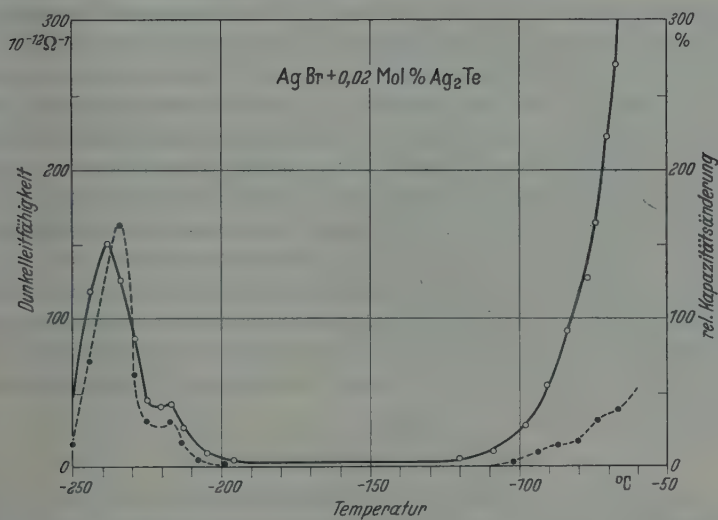


Fig. 11. Dunkelleitfähigkeit (ausgezogene Kurve) und relative Kapazitätsänderung (gestrichelte Kurve eines AgBr-Kristalls mit 0,02 Mol-% Ag_2Te-Zusatz in Abhängigkeit von der Temperatur nach der Bestrahlung mit $8{,}6 \cdot 10^{15}$ Lichtquanten der Wellenlänge 436 mμ

Ag_2S-Zusatz bei verhältnismäßig hoher Temperatur (— 140° C, — 110° C), wo bereits die Ionenleitung einsetzt, in solchen mit Ag_2Se-Zusatz bei

$-180°$ C, $-160°$ C, $-140°$ C, in Kristallen mit Ag_2Te-Zusatz bei noch tieferer Temperatur ($-235°$ C, $-215°$ C).

Diese Erscheinungen sind die gleichen wie in den Kristallen des vorigen Abschnitts. Hält man z. B. bei $-165°$ C in AgBr mit 0,02 Mol-% Ag_2Se die Temperatur konstant, so fließt ein Dauerstrom von unveränderter Größe. Hat man jedoch das Maximum überschritten, dann sind die Ströme bei erneutem Abkühlen kleiner geworden (Fig. 12). Das Maximum bei $-140°$ C bleibt bestehen, da seine Temperatur noch nicht erreicht war.

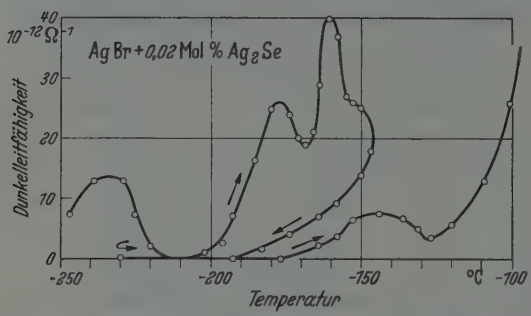


Fig. 12. Dunkelleitfähigkeit eines AgBr-Kristalls mit 0,02 Mol-% Ag_2Se-Zusatz in Abhängigkeit von der Temperatur nach Bestrahlung mit $2{,}9 \cdot 10^{16}$ Lichtquanten der Wellenlänge 436 mμ. Von $-145°$ C bis $-230°$ C wurde der Kristall erneut abgekühlt

In vielen Kristallen treten mehrere Maxima auf, deshalb kann die Auswahl des Rekombinationsmechanismus getroffen werden. Hätte nämlich einmal die direkte Rekombination zwischen Elektron und Loch bei einer bestimmten Temperatur eingesetzt, so wäre ein Strommaximum mit stationärem Strom oberhalb dieser Temperatur nicht denkbar. Dasselbe gilt für die Rekombination an einem bestimmten Zentrum. Es bleibt nur noch die dritte Möglichkeit der Rekombination an dem Zentrum, welches das Maximum erzeugt. Dann könnte man aber annehmen, daß die Elektronen an einem Zentrum rekombinieren, dessen Maximum bei tieferer Temperatur liegt als das betrachtete. Diese Möglichkeit kann ausgeschlossen werden: Die Rekombinationsrate zwischen eingefangenem Elektron und Defektelektron ist proportional der Konzentration eingefangener Elektronen in der entsprechenden Falle. Bei höherer Temperatur ist jedoch die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Elektrons in der flachen Falle sehr klein. Deshalb ist auch die Rekombination an diesen flachen Fallen, deren Maxima bei tieferer Temperatur liegen, sehr gering.

VI. Theorie der Ausheizkurven

1. Allgemeines. Wir haben im letzten Kapitel bereits die grundlegenden Möglichkeiten des Mechanismus für das Auftreten von Strommaxima diskutiert. Danach wird folgendes Bild für diesen Effekt angenommen: Durch die Belichtung können Elektronen ins Leitfähigkeitsband gelangen (k_1). Dort wandern sie ein Stück und erreichen durch Zusammenstöße mit Phononen den unteren Rand des Leitungsbandes.

Eine Rekombination mit Defektelektronen ist sehr unwahrscheinlich, weil dabei die Bedingung erfüllt sein müßte, daß die f-Zahlen für den Zustand im Leitungsband und den im Valenzband übereinstimmen. Die Elektronen werden in Fallen eingefangen (k_2) und können von dort thermisch befreit werden (k_3). Die Konstante k_3 hängt von der Temperatur nach einem Gesetz

$$k_3 = c_3 e^{-\frac{E_3}{kT}} = c_3 e^{-\frac{\Theta}{T}} \tag{1}$$

ab. Durch k_4 wird die Rekombinationsgeschwindigkeit mit Defektelektronen bestimmt. k_4 muß zur Erklärung der Kurven (Fig. 6 — 12) von der Temperatur abhängen. Wir nehmen an, daß zur Vereinigung von einem Defektelektron mit einer besetzten Falle eine Aktivierungsenergie notwendig ist und schreiben für k_4 daher ein analoges Gesetz wie (1). Man kann auf das Vorhandensein einer Aktivierungsenergie auch auf Grund von Absorptionsmessungen in Alkalihalogeniden schließen, wenn man als typischen Vertreter einer Elektronenfalle die Halogenionenlücke ansieht. In der Nähe einer solchen Lücke absorbieren die Halogenionen langwelliger[10] als im ungestörten Gitter. Die Folge davon ist das Auftreten der α-Bande, die dem ersten Maximum der Eigenabsorption vorgelagert ist. Erzeugt man F-Zentren, so wandelt sich die α-Bande in die β-Bande um. Sie liegt zwischen α-Bande und erstem Maximum der Eigenabsorption. Durch das in der Halogenionenlücke eingefangene Elektron wird also ihre positive Überschußladung, die sie gegenüber dem ungestörten Gitter besitzt, nicht restlos kompensiert. Sonst müßte, falls nur die COULOMBsche Gitterenergie maßgebend wäre, die β-Bande mit dem ersten Maximum der Eigenabsorption zusammenfallen. Man kann in erster Näherung sagen, daß ein Rest der positiven Überschußladung bleibt, der eine Abstoßung für das zur Rekombination bestimmte Defektelektron darstellt.

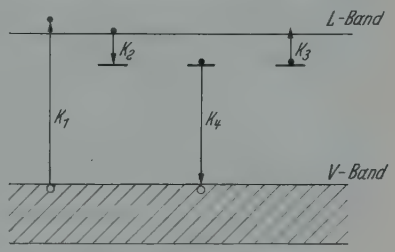


Fig. 13. Darstellung des Reaktionsmechanismus für den Sekundärstrom und die Strommaxima im Bändermodell

2. Berechnung des Reaktionsmechanismus. Für den Dunkelstrom nach der Bestrahlung ist folgender Reaktionsmechanismus gültig:

$$e^- + h \overset{k_2}{\rightarrow} g, \tag{2}$$

$$g \overset{k_3}{\rightarrow} e^- + h, \tag{3}$$

$$g + e^+ \overset{k_4}{\rightarrow} h. \tag{4}$$

[10] STASIW, O.: Halbleiterprobleme, Herausgeber W. SCHOTTKY, Bd. II, S. 199. Braunschweig 1955.

Darin bedeuten:

h = Gitterkonzentration der unbesetzten Haftstellen

g = Gitterkonzentration der besetzten Haftstellen *

Man erhält folgendes Differentialgleichungssystem:

$$\frac{dn}{dt} = -k_2 n h + k_3 g, \tag{5}$$

$$\frac{dh}{dt} = -k_2 n h + k_3 g + k_4 \varepsilon g, \tag{6}$$

$$\frac{dg}{dt} = k_2 n h - k_3 g - k_4 \varepsilon g, \tag{7}$$

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = -k_4 \varepsilon g, \tag{8}$$

das unter den Anfangsbedingungen zu lösen ist:

Für $t = 0$ soll gelten:

$$n = n_0, \qquad h = h_0, \qquad g = g_0, \qquad \varepsilon = \varepsilon_0. \tag{9}$$

Aus (6), (7) und (9) ergibt sich die Bedingung

$$h + g = h_0 + g_0 = H, \tag{10}$$

aus (5), (6), (8) und (9) die Neutralitätsbedingung

$$n - h - \varepsilon = n_0 - h_0 - \varepsilon_0 = C. \tag{11}$$

Zur Vereinfachung der Rechnung soll bereits hier eine Vernachlässigung gemacht werden: Wir wollen annehmen, daß im Kristall sehr viele Defektelektronen vorhanden sind. Dies kann man deshalb tun, weil jedes bei der Bestrahlung abgespaltene Elektron ein Defektelektron zurückläßt, unabhängig vom weiteren Schicksal des Elektrons. Mit dem angeschriebenen Reaktionsmechanismus wird aber nur ein Teilvorgang, nämlich ein Strommaximum, beschrieben, während in den Kristallen immer mehrere Maxima vorhanden sind. Außerdem werden viele Elektronen an Störstellen so fest eingefangen, daß sie überhaupt nicht mehr in Erscheinung treten. Im letzten Term in Gl. (6) und (7) wird deshalb ε konstant gesetzt.

Zunächst soll der Gleichgewichtsfall behandelt werden. Alle zeitlichen Differentialquotienten verschwinden dann. Das neue für die stationären Konzentrationen gültige Gleichungssystem ist:

$$k_2 n' h' = k_3 g', \tag{12}$$

$$h' + g' = H, \tag{13}$$

$$n' - h' = A. \tag{14}$$

Dabei bedeutet A die Größe $C + \varepsilon'$. Die Lösung lautet:

$$h' = -\frac{A + \frac{k_3}{k_2}}{2} + \sqrt{\frac{k_3}{k_2} H + \left(\frac{A + \frac{k_3}{k_2}}{2}\right)^2}, \tag{15}$$

$$n' = \frac{A - \frac{k_3}{k_2}}{2} + \sqrt{\frac{k_3}{k_2} H + \left(\frac{A + \frac{k_3}{k_2}}{2}\right)^2}, \tag{16}$$

$$g' = H + \frac{A + \frac{k_3}{k_2}}{2} - \sqrt{\frac{k_3}{k_2} H + \left(\frac{A + \frac{k_3}{k_2}}{2}\right)^2}. \tag{17}$$

* n = Elektronenkonzentration; ε = Defektelektronenkonzentration.

Der stationäre Fall ist nur möglich, wenn $k_4 \varepsilon g = 0$ ist. Es interessiert besonders die Elektronenkonzentration und ihre Abhängigkeit von der Temperatur. Zu deren Ermittlung setzen wir für k_3 die Gl. (1) mit $c_3 = 10^3$ ein, k_2 sei konstant und gleich 1. Man erhält aus (16) die in Fig. 14 dargestellte Abhängigkeit, wenn $A = 5$, $H = 10$ ist.

Für die Grenzfälle gilt: Bei sehr kleiner Temperatur sind alle Fallen besetzt, d.h. $h = 0$, $g = H$. Dann ist $n = A$. Bei sehr hoher Temperatur sind alle Fallen leer, also $g = 0$, $h = H$ und damit $n = H + A$.

Das System kinetischer Differentialgleichungen soll jetzt gelöst werden. Aus (6) kann bei Berücksichtigung von (10) n berechnet werden:

$$n = -\frac{1}{k_2 h} \cdot \frac{dh}{dt} + \frac{k_3 + k_4 \varepsilon}{k_2} \left(\frac{H}{h} - 1 \right). \tag{18}$$

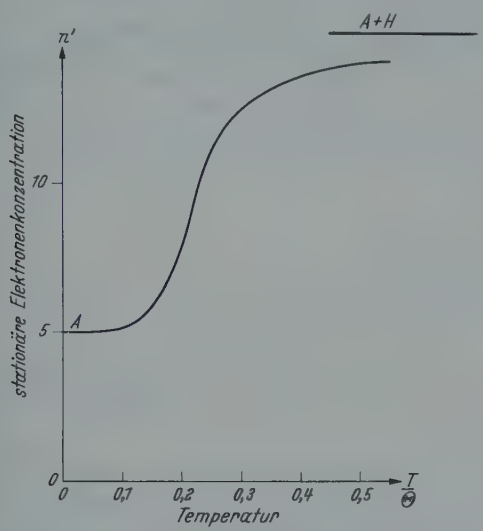


Fig. 14. Abhängigkeit der Elektronenkonzentration, die sich im Gleichgewicht mit den Fängern befindet, von der Temperatur nach Gl. (1) und (16)

Differenziert man (18) und setzt den erhaltenen Ausdruck mit dem in (5) gleich, so resultiert eine Differentialgleichung für h:

$$\frac{1}{k_2 h} \cdot \frac{d^2 h}{dt^2} + \frac{1}{k_2 h} \cdot \frac{dh}{dt} \left[(k_3 + k_4 \varepsilon) \cdot \frac{H}{h} - \frac{1}{h} + k_2 h \right] - k_4 \varepsilon (H - h) = 0. \tag{19}$$

Damit ist zwar die Trennung der Variablen gelungen; die Gl. (19) ist jedoch so kompliziert, daß keine geschlossene Lösung gefunden werden konnte.

Man geht deshalb wieder auf das System (5) bis (8) zurück und formt es unter Benutzung von (10) um. Dann wird

$$\frac{dn}{dt} - k_3 H = -k_2 h \left(n + \frac{k_3}{k_2} \right), \tag{20}$$

$$\frac{dh}{dt} - (k_3 + k_4 \varepsilon) H = [-k_2 n - (k_3 + k_4 \varepsilon)] h. \tag{21}$$

Man betrachtet $\frac{dn}{dt}$, $\frac{dh}{dt}$, n und h als vollkommen unabhängige Variable in diesen Gleichungen. Die links stehenden Größen trägt man jeweils in einem Koordinatensystem als Ordinaten auf, wo die Abszissen $n + \frac{k_3}{k_2}$ bzw. h sind. Gl. (20) stellt ein Geradenbüschel mit dem Parameter h, (21) ein ebensolches mit dem Parameter n dar. Diese Kurvenscharen werden als Nomogramme für die Differentialquotienten in Abhängigkeit von n und h angesehen. Damit können Integralkurven bei gegebenen Anfangswerten n_0, h_0 gezeichnet werden, wenn man die Zeit in gleiche Intervalle Δt einteilt. Man entnimmt die zeitlichen Änderungen für n_0 und h_0 aus den Nomogrammen und trägt sie in eine Darstellung von n über t, bzw. h über t im

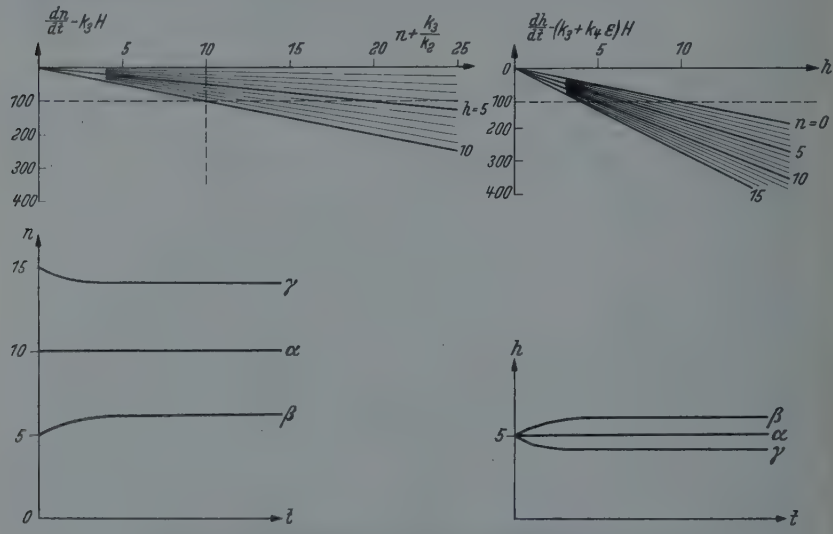


Fig. 15. Graphische Integration des Differentialgleichungssystems, Fall 1

Intervall 0 bis Δt ein. Dies ergibt die Werte n_1, h_1. Mit den neuen Größen geht man wieder in die Nomogramme und kann so stückweise die Integralkurven zeichnen.

Die graphische Integration ist für mehrere Fälle mit verschiedenen Anfangsbedingungen durchgeführt worden. Für die Konstanten wurden folgende Werte gewählt:

1.		$k_2 = 1$	$k_3 = 10$	$k_4\varepsilon = 0$	$H = 10$
	α)		$n_0 = 10$	$h_0 = 5$	
	β)		$n_0 = 5$	$h_0 = 5$	
	γ)		$n_0 = 15$	$h_0 = 5$	
2.		$k_2 = 1$	$k_3 = 10$	$k_4\varepsilon = 5$	$H = 10$
	α)		$n_0 = 10$	$h_0 = 5$	
	β)		$n_0 = 5$	$h_0 = 5$	
	γ)		$n_0 = 10$	$h_0 = 10$	
3.		$k_2 = 1$	$k_3 = 10$	$k_4\varepsilon = 10$	$H = 10$
	α)		$n_0 = 10$	$h_0 = 5$	
	β)		$n_0 = 0$	$h_0 = 0$.	

Die Integralkurven sind in den Fig. 15, 16 und 17 aufgezeichnet. Fall 1 gibt nochmals die stationären Verhältnisse ohne Rekombination wieder. Je nach der

Anfangsbedingung bleiben die Konzentrationen konstant (α), steigen (β) oder fallen (γ) auf einen konstanten Wert. Dieser entspricht Gl. (15) bzw. (16). Bei kleiner Rekombination (Fall 2) wird nach einer Anfangsperiode die Elektronenkonzentration ständig kleiner, während die Zahl der freien Fänger wächst. Fall 3 gibt die Verhältnisse bei größerer Rekombination wieder. Trotz starker Rekombination steigt bei der Anfangsbedingung (β) die Elektronenkonzentration bei kleinen Zeiten.

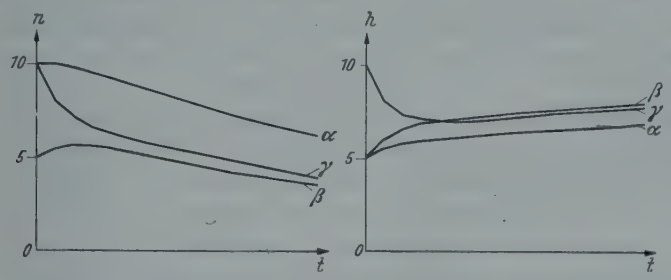


Fig. 16. Graphische Integration des Differentialgleichungssystems, Fall 2

STERLING
CHEMISTRY
LIBRARY

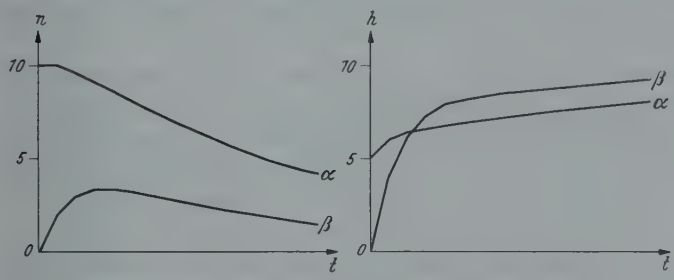


Fig. 17. Graphische Integration des Differentialgleichungssystems, Fall 3

Durch Umformung der Gleichungen kann man außerdem die Beziehung

$$\frac{dh}{dt} - \frac{dn}{dt} = k_4 \varepsilon (H - h) \tag{22}$$

gewinnen. Die Differenz der zeitlichen Ableitungen ergibt die Rekombinationsrate, d.h. die Zahl der pro Zeiteinheit ablaufenden Rekombinationsprozesse. Die Größe $k_4 \varepsilon (H - h)$ kann auch aus der Darstellung h über t entnommen werden. Damit hat man eine Kontrolle für die Richtigkeit und Genauigkeit der graphischen Integration. Zu berücksichtigen ist dabei immer, daß zur Ermittlung der Steigungen der Kurven die Anfangswerte des Intervalls genommen wurden. Sind die Intervalle genügend klein, so wird der dadurch entstehende Fehler unter die Zeichengenauigkeit herabgedrückt. An Stellen, wo große zeitliche Änderungen der Konzentrationen auftreten, also besonders am Anfang, können eventuell die Intervalle verkleinert werden.

Diskussion

In diesem Abschnitt soll diskutiert werden, bei welcher Wahl der Konstanten die gemessenen Kurven von dem Modell richtig wiedergegeben werden können. Wichtig ist die Größe der beiden Aktivierungs-

energien. Es muß immer $E_3 < E_4$ gelten. Ist nämlich die Aktivierungsenergie für die Rekombination kleiner als für die thermische Ionisierung, so fallen die Elektronen, ohne ein Strommaximum verursacht zu haben, aus diesen Fängern ins Valenzband zurück. An derartigen Fängern kann kein oder nur ein sehr kleines Strommaximum gemessen werden. Bei anderen Fängern, wo obige Beziehung erfüllt ist, findet man den in Fig. 14 dargestellten Anstieg. Setzt dann die Rekombination bei weiterer Temperaturerhöhung ein, so fällt die Elektronenkonzentration zeitlich ab.

Man könnte nun glauben, daß durch das vorgeschlagene Modell zwar ein Maximum beschrieben werden kann, ein weiteres aber nicht auftreten dürfte. An den Fängern des bei tieferer Temperatur liegenden Maximums hat die Rekombination bereits eingesetzt, und alle Elektronen müßten über diese Zentren rasch rekombinieren. Diese Annahme ist deshalb nicht richtig, weil bei höherer Temperatur die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen in der Falle mit der kleineren Aktivierungsenergie sehr gering ist. Die Rekombination wird daher dort sehr schwach sein.

Es können Fälle eintreten, bei denen die Aktivierungsenergie für die Rekombination gegenüber derjenigen für die thermische Anregung sehr groß ist. Die Zahl der besetzten Fallen hat sich stark vermindert, ehe die Rekombination beginnt. Die Elektronen können dann erst über ein Zentrum rekombinieren, wo thermische Ablösung und Rekombination etwa bei gleicher Temperatur einsetzen.

Man sieht, daß nur unter den aufgezeigten Voraussetzungen über die Größe der Aktivierungsenergien das Modell die Meßkurven wiedergeben kann. Grundsätzliche Schwierigkeiten bei der Deutung gibt es nicht. Die vielen bei der Reaktionskinetik auftretenden Konstanten erschweren den Beweis der Eindeutigkeit für derartige Modellvorstellungen. Vielleicht geben auch andere Modelle bei richtiger Wahl der Konstanten die Verhältnisse wieder.

Zusammenfassung

Bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs tritt in Silberhalogeniden ein Dauerstrom nach der Bestrahlung (Sekundärstrom) auf. Durch Zusatz zweiwertiger Anionen verschwindet der Sekundärstrom, weil die Konzentration der Elektronenfallen erhöht wird. In den übrigen Kristallen (AgBr, AgBr + $CdBr_2$, AgBr + CuBr) fließt bei Rotbestrahlung ein stärkerer stationärer Strom. Zur Erklärung dieses Verhaltens dürfen die Leitungselektronen nicht mit anderen Störstellen oder Defektelektronen rekombinieren, sondern müssen im Gleichgewicht mit ihren Fängern stehen. Erwärmt man einen vorbestrahlten Kristall im Dunkeln, so treten bei bestimmten Temperaturen, die vom Zusatz abhängen,

Strommaxima auf. Auch Kristalle mit Ag_2S-, Ag_2Se- oder Ag_2Te-Zusatz zeigen den Effekt. Besonders auffallend ist dabei, daß die Ströme beim Festhalten der Temperatur konstant sind, wenn das Maximum noch nicht erreicht ist. Nach seinem Überschreiten fällt der Strom auch bei konstanter Temperatur. Bei der Deutung muß man annehmen, daß die Rekombinationsgeschwindigkeit temperaturabhängig ist und durch eine Aktivierungsenergie bestimmt wird. Eine Rekombination von Elektronen mit Defektelektronen findet nicht statt, sondern die Defektelektronen reagieren mit besetzten Fängern. Am Beispiel des *F*-Zentrums wird das Auftreten einer Aktivierungsenergie plausibel gemacht. Das aufgestellte Modell behandelt man mit der Reaktionskinetik. Die Integration des Differentialgleichungssystems gelingt auf graphischem Wege. Bei richtiger Wahl der Konstanten werden die gemessenen Kurven qualitativ wiedergegeben.

Für die Anregung zu dieser Arbeit, sowie für fördernde Diskussionen danke ich Herrn Prof. Dr. O. Stasiw herzlich.

Zeitschrift für Physik, Bd. 146, S. 496—504 (1956)

Aus dem II. Physikalischen Institut der Universität Wien

Beobachtungen an Spitzen des Chrom-Nickelstahls 18/8 im Feldelektronenmikroskop*

Von

FERDINAND STANGLER

Mit 11 Figuren im Text

(Eingegangen am 10. Juli 1956)

Ein Verfahren zur Ätzung von Drähten aus 18/8-Stahl auf elektrolytischem Wege wird angegeben. Eine einfache Ätzmaschine erlaubt eine gleichmäßigere und bequemere Ätzung. Die erhaltenen Schirmbilder sind reproduzierbar, jedoch steht eine vollständige Deutung noch aus. Verschiedene Aufbauformen der Spitze beim Glühen unter angelegter Hochspannung wurden an Hand der Emissionsbilder beobachtet.

1. Spitzenherstellung

Nach erfolgloser Anwendung verschiedener Ätzverfahren ergaben sich die ersten brauchbaren Spitzen aus 18/8-Stahl bei elektrolytischer Ätzung mit Königswasser als Elektrolyt. Als günstigste Zusammensetzung des Elektrolyten ergab sich folgende: 20 cm³ HCl conc. + 8 cm³ HNO_3 conc. + 130 cm³ H_2O. Der als Anode geschaltete abzuätzende Draht wurde je nach der erwarteten Steilheit der Spitzenform mehr oder minder tief in regelmäßiger Weise in das Gefäß mit dem Elektrolyten eingetaucht und wieder herausgezogen. Die angelegte Ätzspannung betrug zwischen 3 und 6 V, zur Begrenzung und Regulierung des Ätzstromes, der mit einem Milliamperemeter gemessen wurde, diente ein Drehpotentiometer von 5 kΩ. Die Vorätzung des mit einer Schere stumpf abgeschnittenen Drahtes erfolgte mit etwa 60 mA. Nach etwa 2 min war das Drahtende soweit zugespitzt, daß mit der eigentlichen Ätzung begonnen werden konnte, die mit einem Strom von etwa 1,5 mA vorgenommen wurde. Das Fortschreiten des Ätzvorganges wurde durch fallweise Beobachtung der Spitze in einem normalen Mikroskop bis zu 700facher Vergrößerung beobachtet. Das angegebene Ätzverfahren lieferte gut brauchbare Spitzen, erwies sich jedoch in der Ausführung als ziemlich schwierig, da die nötige Gleichmäßigkeit des Eintauchens durch längere Zeit kaum aufrechterhalten werden kann. Die Ausbeute an brauchbaren Spitzen war daher nicht sehr hoch. Es wurde nun im

* Herrn Professor Dr. ERICH SCHMID in aufrichtiger Verehrung zu seinem 60. Geburtstag gewidmet.

folgenden versucht, eine einfache automatische Vorrichtung zum Ätzen der Spitzen zu entwerfen. Am besten hat sich folgende Konstruktion bewährt (Fig. 1): Die hin- und hergehende Drehbewegung eines elektrischen Scheibenwischermotors M wird mit Hilfe des Schnurrades R und der Geradführung G in eine periodische Auf- und Abwärtsbewegung des Drahthalters S umgewandelt. Das Spanngewicht P sorgt für Vermeidung des Totgangs im Getriebe des Motors M. Die Eintauchgeschwindigkeit des zu ätzenden Drahtes läßt sich durch Tourenzahländerung des Motors variieren, die Eintauchtiefe durch Heben und Senken des die Ätzlösung enthaltenden Gefäßes B. Vor- und Hauptätzung wurden mit den gleichen Stromstärken durchgeführt wie vorhin beschrieben. Die erhaltenen Spitzen, die gleichmäßige, gut geglättete Formen zeigten, erwiesen sich fast durchwegs als brauchbar.

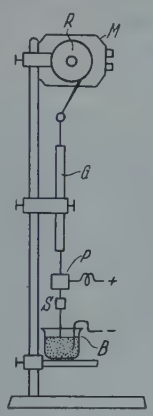


Fig. 1. Schema der Ätzvorrichtung

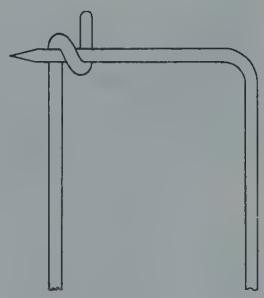


Fig. 2. Form des Spitzenbügels

Der Spitzenbügel selbst besaß die in Fig. 2 angegebene Form, die von der sonst allgemein verwendeten abweicht. Sie hat den Vorteil, daß die an einem langen Drahtstück bereits fertig geätzte Spitze durch die vom anderen Drahtende gebildete Öse gezogen werden kann. Man vermeidet so die etwas schwierige Ätzung am bereits fertig montierten Bügel. Da das mit einer Zange abgezwickte Ende des die Öse bildenden Drahtes manchmal durch Feldemission störte, wurde dieses Ende durch Ätzen bei höheren Stromdichten geglättet und abgerundet.

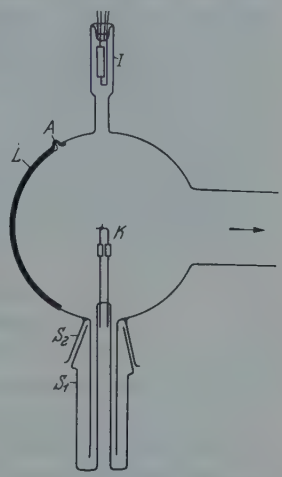


Fig. 3. Schema des verwendeten Versuchskolbens

2. Experimentelle Anordnung

Das Schema des verwendeten Versuchskolbens zeigt Fig. 3. Um eine leichte Auswechselbarkeit der Spitzen zu erreichen, ist das den Spitzenbügel tragende Gestänge an einem fettgedichteten Schliff S_1 befestigt. Dieser bildet mit dem innerhalb des Gegenschliffes S_2 befindlichen Glasrohr eine Falle, die, um das Eindringen der organischen Dämpfe des Vakuumfettes zu

verhindern, mit flüssiger Luft gekühlt wurde. Der Spitzenbügel selbst ist in Schraubklemmen aus Nickel befestigt. Gegenüber der Spitze befindet sich der als Anode verwendete Zinksilikatleuchtschirm L, der auf einer dünnen in das Glas des Kolbens eingebrannten Goldschichte niedergeschlagen worden war. Als Ableitung dient die Elektrode A. Das zur Vakuummessung verwendete Triodenionisationsmanometer war direkt an den Glaskolben angeblasen. Zur Evakuierung war der Versuchskolben über eine mit flüssiger Luft gekühlte Falle geringen Strömungswiderstandes an eine dreistufige Öldiffusionspumpe angeschlossen. Das mit dieser Anordnung erreichte Vakuum betrug 1 bis $2 \cdot 10^{-7}$ Torr. Die Messung der Spitzentemperatur erfolgte mit einem für diesen Zweck adaptierten Glühfadenpyrometer.

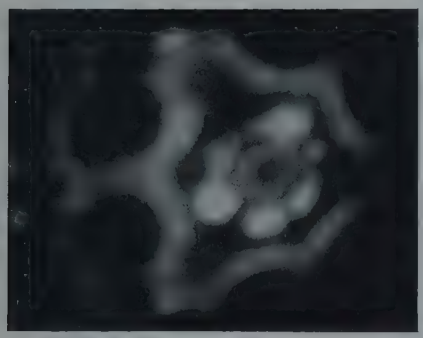
3. Versuchsausführung und Ergebnisse

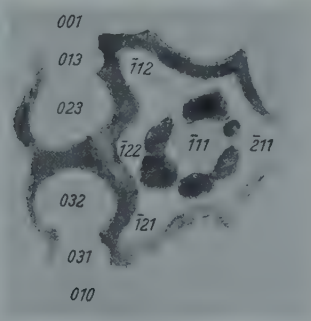
Nach Einbringung der Spitze in das Versuchsrohr wurde dieses evakuiert und folgende Glühbehandlung durchgeführt: Der Kathodenbügel wurde auf 700° C aufgeheizt und dieser Glühzustand 30 sec lang aufrechterhalten. Nach Abschalten der Heizung wurde eine gleichlange Glühbehandlung bei einer um 100° höheren Temperatur vorgenommen. Dieser Vorgang wurde so lange fortgesetzt bis nach Anlegen der Hochspannung bei abgeschalteter Heizung das Spitzenbild sichtbar wurde. Dies war bei einer Spitzentemperatur von 1000 bis 1050° C der Fall. War das entstandene Emissionsbild nach dieser Glühbehandlung noch nicht genügend stabil, wurde die Glühung bei der zuletzt erreichten Temperatur wiederholt und durch einige Minuten aufrechterhalten. Wurde die Temperatur der Spitze über 1050° C erhöht, so trat eine so starke Zunahme des Krümmungsradius ein, daß kein Bild mehr beobachtet werden konnte.

Zwei solcherart entstandene für 18/8-Stahl typische Emissionsbilder, die bei Raumtemperatur der Spitze aufgenommen wurden, zeigen die Fig. 4a und 5a. Die Fig. 4b und 5b geben die zugehörigen Indizierungen. Fig. 4a gibt die Emissionsverteilung in der Umgebung der Richtungen [111] und [011] wieder. Als dunkle kreisförmige Flecken treten besonders die ⟨013⟩- und ⟨023⟩-Flächenlote hervor. Richtungen geringster Emission sind ferner ⟨001⟩ und ⟨111⟩. Helligkeit zeigt sich in der Richtung der Flächendiagonale, an den Berandungen der {013}- und {023}-Flächen und in der ringförmigen Umgebung des Oktaederpols, der die Richtungen ⟨233⟩ und ⟨334⟩ enthält. Fig. 5a zeigt das Bild einer nach dem Lot der Würfelfläche orientierten Kristallspitze. Dunkel erscheinen wieder die Richtungen ⟨001⟩, ⟨013⟩ und ⟨023⟩, hell die Berandungen von ⟨013⟩ und ⟨023⟩ unter Betonung der ⟨116⟩-Richtungen.

Da die mit 18/8-Stahl gewonnenen Emissionsbilder im allgemeinen keine sehr große Lebensdauer aufwiesen, wurde zur Ermittlung der Indi-

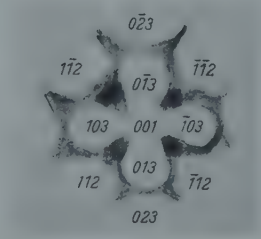
zierung statt von der Messung am Leuchtschirm selbst vom photographischen Negativ ausgegangen. Dieses wurde mit Hilfe eines Vergrößerungsapparates auf eine Lagenkugel projiziert, auf der die Durchstoßpunkte der wichtigsten Achsen und Flächennormalen des kubischen Kristalls eingetragen waren, und zwar so, daß die ⟨111⟩- und ⟨011⟩- oder ⟨001⟩-Richtungen des Bildes mit den entsprechenden Punkten auf





a b

Fig. 4 a u. b. Emissionsbild von 18/8-Stahl



a b

Fig. 5 a u. b. Emissionsbild von 18/8-Stahl

der Lagenkugel übereinstimmten. Die Zuordnung dieser Richtungen konnte erfolgen, da die erhaltenen Bilder die typische Symmetrie kubischer Kristalle aufwiesen. Auf der Lagenkugel konnten dann die Winkel der zu indizierenden Flächenlote gegeneinander bzw. mit einer [111]-, [011]- oder [001]-Richtung gemessen werden. Durch Vergleich der so erhaltenen Werte mit den für kubische Kristalle berechneten konnte dann die Indizierung durchgeführt werden. Die Anwendung des sog. „Bildkompressionsfaktors" fällt hier weg. Die Abweichungen der erhaltenen Winkelwerte liegen innerhalb der erreichbaren Meßgenauigkeit.

Nicht immer besteht die Kathodenspitze aus einem Einkristall. Fig. 6 zeigt das Emissionsbild einer polykristallinen Spitze, Fig. 7 das eines Zweikristalls.

Die Einwirkung von Sauerstoff auf eine glühende Chrom-Nickelstahlspitze zeigen die Fig. 8a und b. Die Spitze der Fig. 8a war im Hochvakuum bei 1000° C geglüht worden, die Beobachtung erfolgte bei etwa

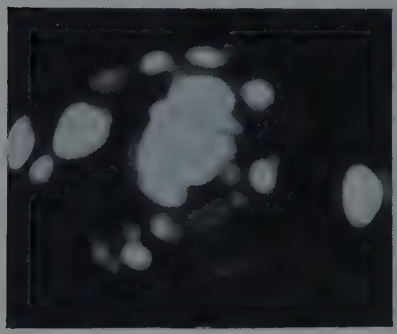


Fig. 6. Emissionsbild einer Vielkristallspitze

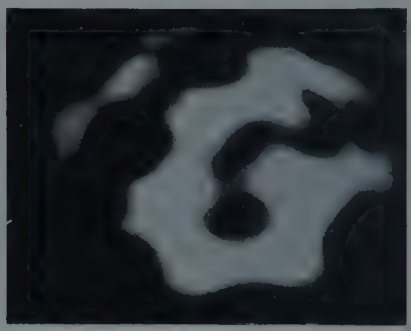
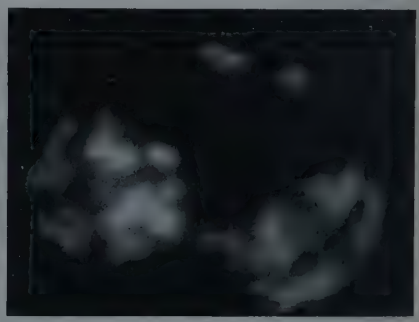


Fig. 7. Emissionsbild einer Zweikristallspitze

a Reine Spitze



b nach Glühung in Sauerstoff

Fig. 8a u. b.. Einwirkung von Sauerstoff auf das Emissionsverhalten

500°. Sodann wurde eine Glühung bei 1000° und einem Sauerstoffdruck von $2 \cdot 10^{-2}$ Torr vorgenommen, auf $2 \cdot 10^{-7}$ Torr evakuiert und bei einer Temperatur von 500° Fig. 8b photographiert. Die Bildmitte der Fig. 8a liegt in der Richtung [023], die stärkste Emission erfolgte von den Richtungen ⟨112⟩, ⟨113⟩ und von den Berandungen der Oktaederflächen. Die oxydierte Spitze hatte sich nach der Glühung etwas gedreht, die Bildmitte liegt bei [111]. Die Würfelebenen sind als helle flächige Bereiche ausgebildet. Als dunkle Linien treten die Dodekaederzonen in Erscheinung. Im Charakter des Bildes trat durch Glühung bis 1000° C keine Änderung ein. Unter dem Mikroskop zeigten die Bügeldrähte einen blauschwarzen Oxydbelag.

Erwärmt man während der Beobachtung, also bei angelegter Hochspannung, die Kristallspitze, so treten schon bei relativ niedrigen Temperaturen ganz charakteristische Veränderungen des Emissionsbildes in Erscheinung. Fig. 9 zeigt das Bild einer unter Spannung auf etwa 500° C erhitzten Spitze. Es handelt sich um die gleiche Chrom-Nickelstahlspitze wie in Fig. 5. Die stärkste Emission erfolgt jetzt in den Richtungen ⟨112⟩ und ⟨113⟩.

Die Veränderungen des Emissionsbildes bei weiterer Erhitzung unter Spannung stellen die Fig. 10a—d dar. Fig. 10a zeigt das Bild einer unter Spannung auf etwa 500° C erhitzten Spitze, das im wesentlichen dieselbe Emissionsverteilung wie Fig. 9 hat; es ist nur eine Aufhellung der {116}-Flächen hinzugekommen. Wird nun die Spitze auf 750° C erwärmt, so erfolgt die Emission von ringförmigen Bereichen um die ⟨001⟩- und ⟨032⟩-Richtungen, die als dunkle Scheiben erkennbar sind (Fig. 10b). Bei weiterer Erhöhung der Temperatur auf 830° tritt die (001)-Ebene als hell leuchtendes Quadrat in Erscheinung (Fig. 10c).

Fig. 9. Emissionsbild nach Gluhung auf etwa 500° C bei angelegter Hochspannung

Wird nun unter Beibehaltung dieser Temperatur durch einige Minuten die Hochspannung abgeschaltet, so tritt nach erneutem Anlegen der Spannung wieder ein der Fig. 10b entsprechende Fig. 10d auf, das nach kurzer Zeit erneut in den Zustand der Fig. 10c übergeht. Wird unter angelegter Spannung die Temperatur herabgesetzt, so bleibt die (001)-Fläche allein als quadratischer heller Fleck sichtbar. Wenn hingegen die Spitze ohne Hochspannung bei 830° durch einige Minuten geglüht und die Temperatur vor Anlegen der Spannung auf etwa 500° gesenkt wird, so läßt sich der Ausgangszustand der Fig. 10a wieder erreichen.

Bei Spitzenkathoden mit größerem Krümmungsradius, das heißt bei gleicher Höhe der Spannung kleinerer Stromdichte, zeigten sich andere Erscheinungen. Fig. 11a als Ausgangspunkt zeigt wieder das Bild einer unter Spannung bei 500° C geglühten Spitze mit [111] in der Bildmitte. Die stärkste Helligkeit herrscht wieder in den ⟨112⟩- und ⟨113⟩-Richtungen. Bei Erwärmung auf 800° C unter angelegter Spannung verschwindet das Emissionsbild zunächst vollständig. Nach etwa 1 bis 2 min erscheint plötzlich ein leuchtender Fleck von großer Helligkeit, dem später nacheinander zwei andere folgen (Fig. 11b). Die stärkste Emission erfolgt aus der Gegend der ⟨123⟩- und ⟨133⟩-Richtungen, Dunkelheit herrscht in den Richtungen ⟨111⟩, ⟨100⟩, ⟨023⟩, ⟨112⟩ und nicht immer

sehr ausgeprägt in ⟨110⟩. Ein entsprechendes Bild einer anderen Spitze mit der Würfelfläche in der Bildmitte zeigt Fig. 11 f. Wird die Temperatur auf 820° erhöht, so verbreitern sich die Bereiche starker Emission auf die Oktaederebene hin (Fig. 11 c). Nach einiger Zeit (oder bei Temperaturerhöhung um etwa 20° sofort) zieht sich die gesamte Emission auf einen Bereich um [111] zusammen, der sich bis zu den ⟨112⟩- und

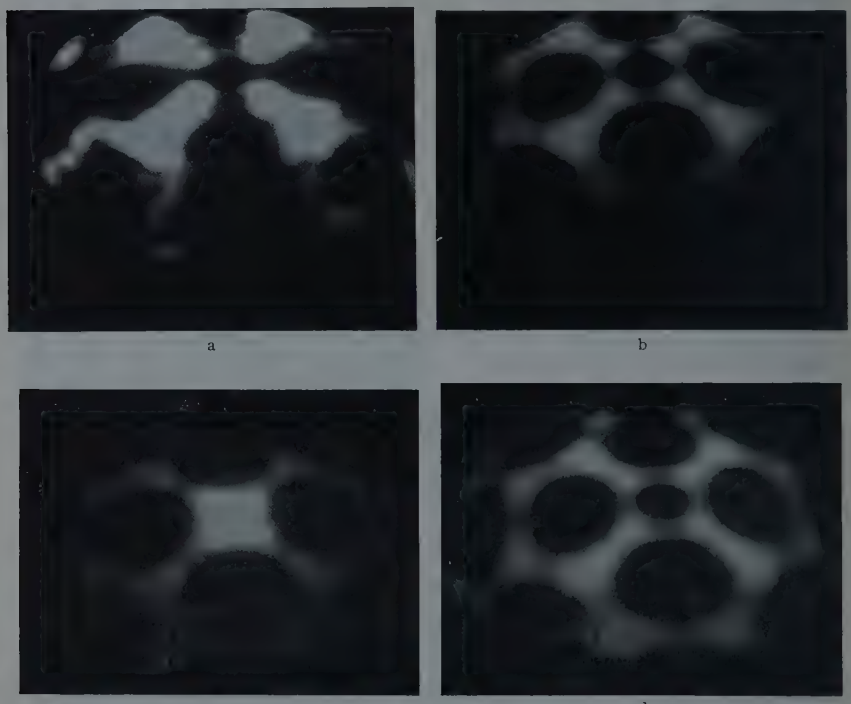


Fig. 10 a—d. Veränderung des Emissionsbildes bei Glühung unter Spannung

⟨122⟩-Richtungen erstreckt. Die Emissionsbilder der Fig. 11 b—d blieben auch bei Herabsetzung der Temperatur unter Spannung (bis zur Raumtemperatur) beständig, wenn nur die Hochspannung, um die Zerstörung der Spitze zu vermeiden, entsprechend herabgesetzt wurde. Das Bild der Fig. 11 d blieb bei weiterer Temperaturerhöhung bis 1000° beständig. Bei Überschreitung dieser Temperatur war kein Bild mehr zu sehen. Wurde auf 850° zurückgegangen, erschien wieder Fig. 11 d, wurde hingegen die Temperatur sehr rasch auf 800° zurückgenommen, so konnte ein Fig. 11 b entsprechendes Emissionsbild erzielt werden. Bei Glühung ohne Hochspannung auf 1000° und Beobachtung bei 500° zeigte sich (Fig. 11 e) ein dem Ausgangszustand (Fig. 11 a) entsprechendes Bild.

Ähnliche Erscheinungen an Wolfram wurden von E. W. Müller [*3*], Benjamin und Jenkins [*2*] und Becker [*1*] beobachtet und wie folgt

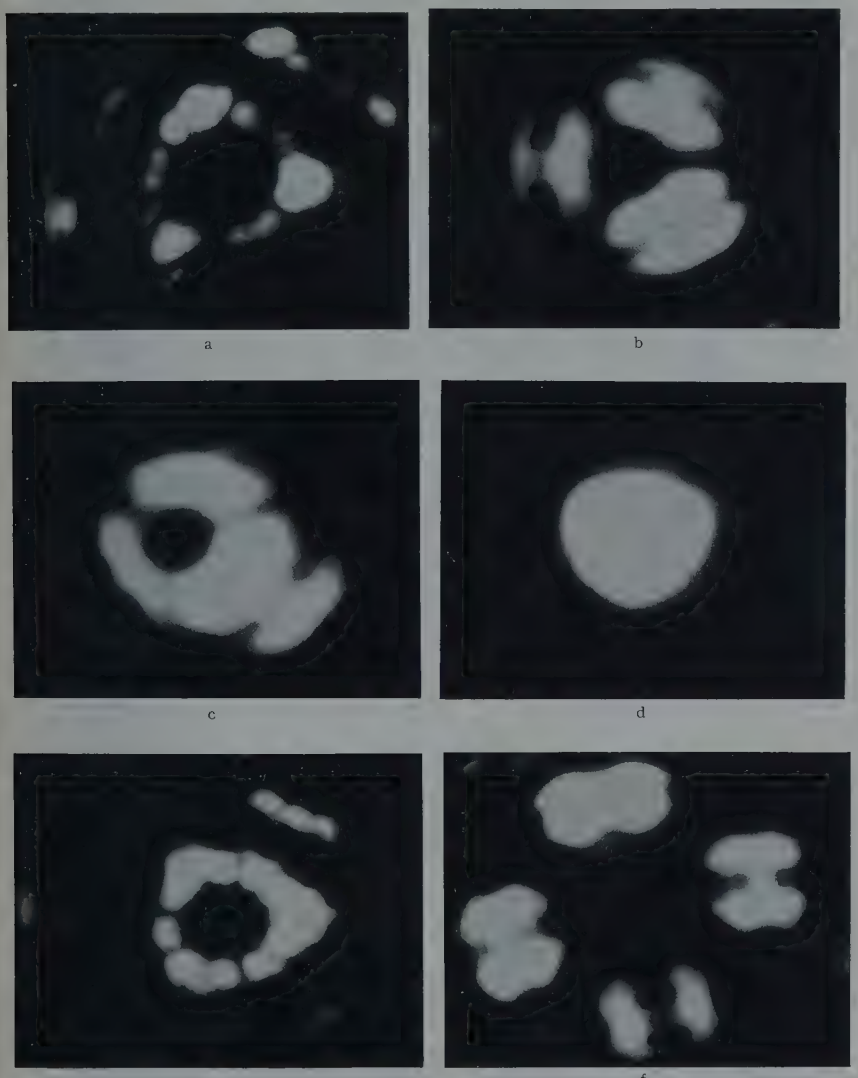


Fig. 11 a—f. Veränderung des Emissionsbildes bei Glühung unter Spannung

erklärt: Durch die Erwärmung der Spitze wird Oberflächendiffusion der Atome ermöglicht. Die von Becker als polarisiert angenommenen Atome wandern unter dem Einfluß des angelegten Feldes bevorzugt an Orte

höherer Lokalfeldstärke, bilden dort kleine Erhebungen und vergrößern so die Emission. Auf diese Art wird die Spitze durch Einwirken des Feldes zu einer scharfkantigen Form aufgebaut, die bei geringerer Anodenspannung emittiert. Die bei der jeweiligen Temperatur erreichte Aufbauform der Spitze läßt sich daher einfrieren und auch bei tieferen Temperaturen beobachten. Bei Glühung ohne Spannung wird die Aufbauform der Spitze durch Diffusion der Atome wieder zerstört und es entsteht die besser verrundete Ausgangsform.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Professor ERICH SCHMID für die Anregung zu dieser Arbeit und deren stete Förderung.

Literatur

[*1*] BECKER, J.A.: Bell Syst. Techn. J. **30**, 907 (1951). — [*2*] BENJAMIN, M., and R.O. JENKINS: Nature, Lond. **143**, 599 (1939). — [*3*] MÜLLER, E.W.: Z. Physik **106**, 541 (1937).

Zeitschrift für Physik, Bd. 146, S. 505—514 (1956)

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule München

Zur Frage einer AgBr-Strukturänderung bei der Entstehung des latenten Bildes

Von

WILHELM WAIDELICH

Mit 4 Figuren im Text

(Eingegangen am 30. Juni 1956)

Nach einer von der üblichen Ansicht über die Entstehung des latenten photographischen Bildes völlig abweichenden Theorie (HUGGINS 1941) soll das latente Bild nicht aus metallischem Silber bestehen, sondern aus Gitterbereichen, in denen die normale Steinsalzstruktur des Silberbromids (B1) in eine Zinkblendestruktur (B3) übergegangen ist. In der vorliegenden Arbeit wird mit monochromatischer Röntgenstrahlung nach Anzeichen einer B3-Struktur in DEBYE-SCHERRER-Diagrammen gesucht. Als Präparat dienen vorwiegend photographische Filme, die zur Vermeidung einer größeren Belichtungseinwirkung des Röntgenstrahls während der DEBYE-Aufnahme vor dem Primärstrahl vorbeigezogen werden. Aufnahmen erfolgten jeweils an gleichem Material in unbelichtetem Zustand sowie nach steigenden Licht- und Röntgenexpositionen. Auch bei empfindlicher photometrischer Auswertung wurden keine Anzeichen einer B3-Struktur des Silberbromids gefunden. Allenfalls auftretende B3-Bereiche müßten eine geringere Ausdehnung als ungefähr 3 bis 5 Netzebenenabstände haben.

1. Einleitung

Die Vorstellungen über die Entstehung des latenten photographischen Bildes haben vor allem die Frage zu klären, auf welche Weise in den Silberbromidkristallen die von Brom-Ionen lichtelektrisch abgespaltenen Elektronen daran gehindert werden, wieder an Brom-Atome zurückzukehren. Nach der heute allgemein anerkannten Auffassung von GURNEY und MOTT [*1*], [*4*], [*10*] geschieht dies dadurch, daß die ins Leitfähigkeitsband gehobenen Photoelektronen zunächst an geeigneten Störstellen, den sog. Elektronenfallen, eingefangen werden. Ist eine Elektronenfalle auf diese Weise negativ aufgeladen, so kann sie Ag^+-Ionen anziehen, die zusammen mit den Elektronen Silber-Atome bilden. Damit ein latentes Bild, d.h. eine später vom Entwickler angreifbare Stelle, entsteht, müssen sich mindestens zwei oder drei Ag-Atome zusammenlagern. Daß derartige Silberausscheidungen nicht nur an der Kristalloberfläche (Oberflächenbild), sondern auch im Innern (Innenbild) auftreten, war nach der ursprünglichen GURNEY-MOTTschen Theorie lange Zeit nicht

zu verstehen*, was Anlaß zu verschiedenen Erweiterungen und kleineren Abänderungen der ursprünglichen Theorie gegeben hat.

Eine von diesen Vorstellungen jedoch vollkommen abweichende Theorie wurde 1941 von HUGGINS [*8*], [*9*] vorgeschlagen. Nach seiner Hypothese tritt unter dem Einfluß der Photoelektronen ein Wechsel der Gitterstruktur des Silberbromids ein. Die Bereiche des latenten Bildes haben demnach ein anderes Kristallgitter als das unbelichtete Silberbromid. Diese zunächst gewagt anmutende Annahme bietet immerhin Erklärungsmöglichkeiten für alle wichtigen photographischen Erscheinungen, z.B. für Abweichungen vom Reziprozitätsgesetz, HERSCHEL-Effekt und Empfindlichkeitssteigerung durch Einlagerung zweiwertiger Ionen wie S^{--} oder Cd^{++}. Auch aus kristallographischen und energetischen Gründen (vgl. Abschnitt 2) ist die Möglichkeit der von HUGGINS angenommenen Gitterumwandlung nicht von vornherein von der Hand zu weisen. Es ist daher von Interesse, von der experimentellen Seite her Aussagen zu dieser Frage zu gewinnen. In der vorliegenden Arbeit soll mit Hilfe von Röntgeninterferenzen untersucht werden, ob bei der Entstehung des latenten Bildes in AgBr-Kristallen eine Strukturumwandlung in der von HUGGINS angegebenen Weise feststellbar ist.

2. Die Grundzüge der Theorie von HUGGINS

Ausgangspunkt der HUGGINSschen Überlegungen [*8*], [*9*] ist die Tatsache, daß im Gitterbau der Silberhalogenide zwischen Silberbromid und Silberjodid ein Sprung auftritt. Silberfluorid, -chlorid und -bromid kristallisieren im Steinsalzgitter (B1), während das bei Zimmertemperatur dimorphe Silberjodid ein kubisches Zinkblendegitter (B3) oder ein hexagonales Wurtzitgitter (B4) bildet**. Im B1-Gitter ist jedes Ion mit sechs andersartigen Ionen im Abstand $a/2$ (a = röntgenographische Gitterkonstante) umgeben, während bei B3-Struktur nur vier Nachbarionen im Abstand $a\frac{\sqrt{3}}{4}$ auftreten. Beide Gittertypen sind nahe verwandt.

HUGGINS hat nun die Vermutung ausgesprochen, daß Silberbromid durch äußere Einflüsse teilweise in die B3-Struktur übergehen kann. Dies könnte z.B. durch Einbau zweiwertiger Ionen, Zusatz von AgJ oder,

* Durch die Annahme einer Silberabscheidung an inneren Oberflächen entfallen alle Schwierigkeiten. An Einkristallen konnte neuerdings beobachtet werden [*12*], daß sich nach starken (allerdings weit über den Bereich des latenten Bilds hinausgehenden) Belichtungen Silber tatsächlich nur an inneren Oberflächen abscheidet. Auch die nur etwa 1 μ großen Emulsionskristalle besitzen in genügendem Maße innere Oberflächen [*13*], an denen das Innenbild entstehen kann.

** B3- und B4-Struktur sind sich weitgehend ähnlich (in beiden Fällen ist jedes Ion tetraedrisch von vier Ionen der anderen Art umgeben), so daß im folgenden nur von B3 die Rede sein soll.

was im Hinblick auf den photographischen Prozeß von besonderem Interesse ist, durch Anwesenheit zusätzlicher Ag^+-Ionen oder Elektronen geschehen. Für einen hypothetischen AgBr-Kristall mit B3-Struktur berechnet HUGGINS den Gleichgewichtsabstand zwischen den vier Nachbarionen zu 2,73 Å. Hieraus ergibt sich eine röntgenographische Gitterkonstante von $a = 6{,}305$ Å, die um 10% größer ist als die der normalen B1-Struktur*. Da die Gitterenergie beider Typen sehr ähnlich ist (198 kcal/Mol für B1 und 192 kcal/Mol für B3), ist die Möglichkeit einer derartigen Gitterumwandlung durchaus diskutabel.

Bei der Berechnung der Aktivierungsenergie für den Übergang eines Ag^+- oder Br^--Ions von einem Zwischengitterplatz auf einen andern sowie von einem normalen Gitterplatz auf einen Zwischengitterplatz (FRENKELsche Fehlordnung) findet HUGGINS, daß die Aktivierungsenergie für diese Prozesse im B3-Gitter geringer als im B1-Gitter ist. Der Übergang eines Elektrons oder Ag^+-Ions von einem B1- auf einen B3-Zwischengitterplatz verläuft sogar unter Energiegewinn. Nach diesen Berechnungen ist die Ionenleitfähigkeit im B3-Gitter größer als im B1-Gitter**. Weiter folgert HUGGINS, daß in der Nähe eines überschüssigen Elektrons oder Ag^+-Ions das B3-Gitter bevorzugt ist. Für einen vollständigen Kristall ist die B3-Struktur allerdings ein klein wenig instabiler als die B1-Struktur.

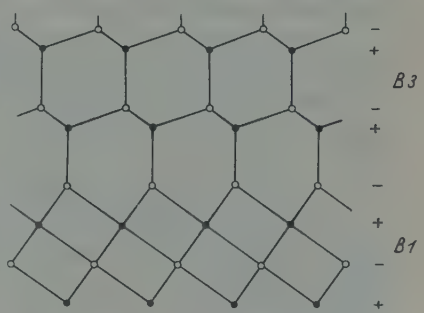


Fig. 1. Übergang B1 → B3 in einem AgBr-Kristall. Projektion auf eine (110)-Ebene. Der obere Bereich hat B3-Struktur, der untere B1-Struktur. In beiden Strukturen sind die (111)-Ebenen horizontal. (Nach HUGGINS [9])

Fig. 1 soll zeigen, wie man sich in einem AgBr-Kristall den Übergang von einem B1- zu einem B3-Bereich nach HUGGINS vorstellen kann. Die Verteilung der Br^--Ionen ist im B1- und B3-Gitter genau gleich, nur die der Ag^+-Ionen und auch der zusätzlichen Elektronen ist in beiden Teilen verschieden. Da es eine Netzebene von Br^--Ionen gibt, die zu beiden Strukturen gehört, kann man nicht von einer scharfen Trennung der beiden Gitter sprechen. (Der Einfachheit halber folgt in Fig. 1 die Grenze zwischen den beiden Strukturen einer bestimmten 111-Ebene. In Wirklichkeit wären wohl unregelmäßige Grenzen zu erwarten.) Zur Verschiebung der Grenze müßte sich nur ein Ag^+-Ion auf der B1-Seite

* Dieser Berechnung liegt rein heteropolare Bindung zugrunde. Durch das stärkere Hervortreten eines kovalenten Bindungsanteils bei B3 müßte die Gitterkonstante etwas kleiner werden.

** Bei gleicher Temperatur ist AgJ mit B3-Struktur ein wesentlich besserer Ionenleiter als die übrigen Silberhalogenide mit B1-Gitter.

ein wenig verlagern, um seinen Platz als Bestandteil des B3-Bezirks einzunehmen. Die Aktivierungsenergie dieser Verschiebung ist sehr gering ($< 0{,}4 \cdot 10^{-12}$ erg).

Für Zwischengitterionen oder Elektronen bestehen im B3-Gitter viel bessere Einbaumöglichkeiten als in B1, da die B3-Struktur im Mittelpunkt der von den Ionen gleichen Vorzeichens gebildeten Tetraeder positive und negative Potentiallöcher aufweist. Ein Elektron sollte an einer solchen Stelle mit mindestens 0,6 eV stabilisiert sein.

HUGGINS sieht den Sitz des latenten Bildes allein in B3-Bezirken. Die Bildung von Silber durch zu den festgehaltenen Elektronen heranwandernde Ag^+-Ionen sieht er als sekundäre Erscheinung an, die mit dem latenten Bild nichts mehr zu tun hat.

Ein weiterer Anlaß, dieser Möglichkeit nachzugehen, war der Umstand, daß bei den Untersuchungen über die Gitteränderungen [*13*] sporadisch schwache Linien auftauchten, die zu einem B3-Gitter paßten, aber auch von Verunreinigungen der Anode stammen konnten.

3. Durchführung der Versuche

Mit Hilfe von DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen wurde geprüft, ob bei Silberbromid eine B3-Struktur nachgewiesen werden kann. Da bestenfalls ein Umschlagen kleinerer Bereiche des B1-Silberbromids in den B3-Typ zu erwarten ist, handelt es sich also darum, neben mit großer Intensität auftretenden B1-Interferenzen nach sehr schwachen B3-Beugungslinien zu suchen. Sollten B3-Linien auftreten, so muß weiter geklärt werden, ob ein unmittelbarer Zusammenhang zwischen B3-Struktur und latentem Bild besteht.

Als Pulverpräparat für die DEBYE-Aufnahmen wurden vorwiegend die in photographischen Filmen vorhandenen Emulsionskristalle verwendet. Diese völlig regellos orientierten Kristalle haben gerade die für Pulveraufnahmen günstige Größe von ungefähr 1 μ. Es wurden als Präparatfilme handelsübliche Agfa-Filme mit möglichst verschiedenen Eigenschaften ausgewählt: ISS-Ultra als Film höchster Lichtempfindlichkeit (23/10° DIN), Isopan-F als Film mittlerer Empfindlichkeit (17/10° DIN), Igepe-Film als unempfindliches Material (Lichtempfindlichkeit $<$10/10° DIN) und als Röntgenemulsion LAUE-Film. Bei hochempfindlichen Filmen ist, wie aus Präzisionsmessungen der Gitterkonstante geschlossen werden kann [*13*], ein Teil der Br^--Ionen des AgBr durch J^--Ionen ersetzt, während Filme geringer Lichtempfindlichkeit einen Zusatz von Cl^--Ionen enthalten. In das AgBr-Gitter eingebaute J^--Ionen sollten dessen Neigung nach B3 umzuschlagen verstärken, während für Cl^--Ionen gerade das Gegenteil der Fall ist.

Außer den genannten Filmen wurde noch reines, also nicht sensibilisiertes Silberbromid, sowie 0,02 Mol-% Silbersulfid enthaltendes Silber-

bromid untersucht. Diese Präparate wurden auf Filmträger aus Acetylzellulose aufgebracht.

Um eine Entscheidungsmöglichkeit zu haben, ob ein Zusammenhang zwischen Belichtung und dem Auftreten einer B3-Struktur besteht, müssen die DEBYE-Aufnahmen sowohl an belichteten als auch an unbelichteten Bromsilberschichten ausgeführt werden. Dabei kann sich noch ein Unterschied zwischen Licht- und Röntgenexposition ergeben, da im ersten Fall, wie aus elektronenmikroskopischen Aufnahmen bekannt [*5*], [*7*], wenige große Zentren des latenten Bildes ausgebildet werden, im zweiten dagegen viele kleine. Damit unbelichtetes Silberbromid nicht durch die bei der DEBYE-Aufnahme auffallende Röntgenstrahlung belichtet wird, konnten die als Präparat verwendeten Filme so schnell durch den Primärstrahl gezogen werden, daß keine nennenswerte Belichtung der Emulsionskristalle erfolgte. In einer früheren Arbeit [*13*] wurde diese Methode ausführlich beschrieben.

Als Registrierfilm für die Aufzeichnung der Beugungsdiagramme wurde doppelt begossener LAUE-Film verwendet. Dieser Film hat eine gute Röntgenempfindlichkeit, neigt wenig zur Schleierbildung und erfüllt weitgehend die für das vorliegende Problem besonders wichtige Forderung einheitlicher Korngröße und gleichmäßiger Kornverteilung. Diese Bedingungen sind wichtig für die Schwankungsfreiheit photometrischer Registrierkurven. Die Auswertung erfolgte mit dem Registrierphotometer von Zeiss, dessen Spalt aus demselben Grunde so groß wie eben zulässig eingestellt wurde. Aufnahmen von der in Fig. 3 auf S. 511 wiedergegebenen Art konnten mit einer Spalteinstellung von $0{,}8 \times 8\ \mathrm{mm}^2$ registriert werden.

a) Normale DEBYE-SCHERRER-*Aufnahmen.* Zuerst wurden die Aufnahmen ausgewertet, die mit der in [*13*] beschriebenen Rückstrahlapparatur aufgenommen worden waren. Auf einigen der Rückstrahlaufnahmen konnten Andeutungen einzelner äußerst schwacher Linien gefunden werden, deren Herkunft sich teilweise nicht feststellen ließ. Eine eindeutige Zuordnung zu der gesuchten B3-Struktur war jedoch nicht möglich.

Da die Suche nach schwachen Linien im Rückstrahlbereich wegen der mit wachsendem Beugungswinkel abnehmenden Intensität und zunehmenden Verbreiterung der Linien, zu der sich ungünstigerweise noch eine Zunahme der durch Streustrahlung hervorgebrachten Untergrundschwärzung gesellt, wenig aussichtsreich erscheint, wurden nun Aufnahmen des gesamten Winkelbereichs in Rundkammern gemacht. Auf diesen Aufnahmen wurden immer wieder Linien gefunden, die von Fremdstrahlung herrührten, was durch Eichaufnahmen mit reinen Substanzen kontrolliert wurde. Es machte sich nicht nur die vom $K\beta$-Filter

stammende Eigenstrahlung (bei einer Kupferanode also die Nickel-K-Strahlung) und die von auf das Röhrenfenster gedampftem Wolfram herrührende $W-L$-Strahlung störend bemerkbar, sondern es traten bei sehr langen Belichtungszeiten gelegentlich noch weitere Fremdstrahlungen auf, vor allem $Fe-K\alpha$. Die von der Bremsstrahlung erzeugte Untergrundschwärzung war außerdem so stark, daß selbst im Bereich der ersten Linien wenig Aussicht bestand, mit geringer Intensität erscheinende B3-Linien zu finden.

b) Monochromataufnahmen. Zur Überwindung dieser Schwierigkeiten wurden die weiteren Aufnahmen mit monochromatischer Strahlung ausgeführt. Nach dem von GUINIER [3] angegebenen Prinzip wurde die $(10\bar{1}1)$-Reflexion einer gebogenen Quarzplatte zur Aussonderung

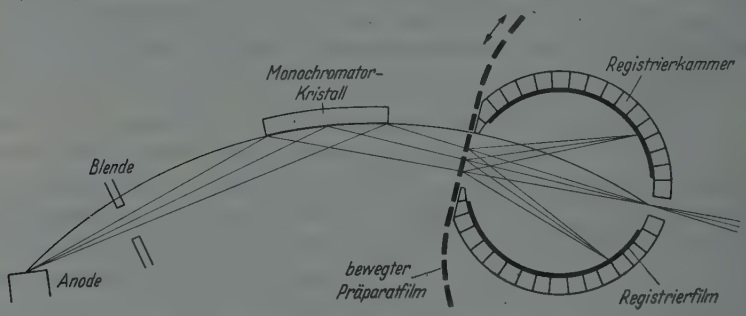


Fig. 2. Schematische Darstellung der Aufnahmeanordnung

der Kupfer-$K\alpha$-Strahlung benutzt. Strahlengang und Anordnung von Monochromator und Aufnahmekammer sind in Fig. 2 skizziert. Die Kammer wurde in symmetrischer Durchstrahlstellung benutzt, da zunächst nur nach den ersten, mit der größten Intensität zu erwartenden B3-Linien gesucht werden sollte.

Mit dieser Anordnung konnten nun sehr klare Diagramme erhalten werden. Es verblieb nur noch eine geringe teils von Störungen des AgBr-Gitters teils von der Luftstreuung herrührende Untergrundschwärzung. Fig. 3 zeigt einen Ausschnitt aus einer DEBYE-Aufnahme der ersten Linien von LAUE-Film. Es sind nur AgBr-B1-Linien zu erkennen, an den durch Pfeile markierten Orten der B3-Linien finden sich keine Reflexe. Die B1-Linien sind durch absichtliche Überbelichtung stark überstrahlt.

Auf dem Original der Fig. 3 sind noch einige zusätzliche schwache Linien zu erkennen, deren genaue Lage sich aus der Photometerkurve bestimmen läßt. Diese Linien entsprechen jedoch nicht einem B3-Gitter. Sie lassen sich sofort vom B1-Gitter herleiten, wenn man bedenkt, daß nach der BRAGGschen Gleichung am Monochromatorkristall auch die Wellenlängen $\lambda/2$, $\lambda/3$, ... in 2., 3., ... Ordnung unter demselben Winkel

reflektiert werden, wie die gewünschte Wellenlänge λ. Erkennbar sind nur die von $\lambda/2$ herrührenden Beugungslinien*, die höheren Ordnungen machen sich nicht mehr bemerkbar. Zur Unterdrückung der Wellenlänge $\lambda/2$ kann man die Röhrenspannung so erniedrigen, daß keine Anregung dieser Wellenlänge mehr erfolgt. Bei Kupfer-$K\alpha$-Strahlung muß die Spannung dann kleiner als 16 kV sein. Dadurch erhöht sich aber die Aufnahmezeit von 30 auf 150 Std, weshalb diese Methode nur in Einzelfällen angewandt wurde.

Die durch $\lambda/2$ erzeugten Beugungslinien stören bei der Suche nach B 3-Ringen kaum, man kann sie sogar im Gegenteil zu einer Abschätzung

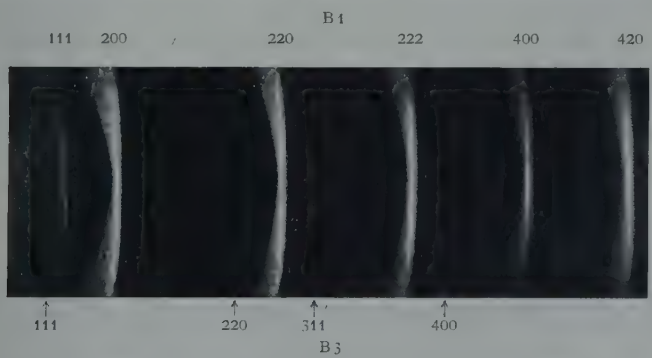


Fig. 3. Ausschnitt aus einer Monochromatoraufnahme der ersten AgBr-Linien. Oben ist die Indizierung der B 1-Linien angeschrieben, unten ist die ungefähre Lage der gesuchten B 3-Linien angedeutet

der Nachweisempfindlichkeit benutzen. Das Intensitätsverhältnis $\lambda_{Cu-K\alpha}:\lambda/2$ beträgt ungefähr 100. Bei der kürzeren Wellenlänge ist die Empfindlichkeit des Registrierfilms auf den vierten Teil abgesunken, auf den Aufnahmen erhält man daher ein Intensitätsverhältnis von 400. Aus der guten Erkennbarkeit der $\lambda/2$-Reflexe auf den Photometerkurven stark belichteter DEBYE-Aufnahmen kann man abschätzen, daß diese auch noch bei einem Intensitätsverhältnis von 1000 erkennbar sein müßten. Wenn also die Intensität von B 3-Linien 0,1% der Intensität der B 1-Linien aufweisen würde, so müßten sie mit Sicherheit nachweisbar sein.

Nach sehr großen, weit über den eigentlichen Bereich des latenten Bildes hinausführenden Belichtungen bildet sich in kleinen Bezirken der Kristalle ein richtiges Silbergitter aus, das sich durch seine Beugungslinien auf DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen bekanntlich zu erkennen gibt

* Bei DEBYE-Aufnahmen ohne vorausgegangene Einkristallreflexion des Primärstrahls ist die Wellenlänge $\lambda/2$ natürlich auch vertreten. Sie wird aber hier nicht selektiv aus dem sie umgebenden Wellenlängenbereich des Bremsstrahlenkontinuums herausgesiebt und kann daher keine selbständigen Reflexe hervorbringen.

(vgl. [*13*]). Im Bereich unserer Aufnahmen erscheint die Silberlinie (111). Der darauf folgende (200)-Reflex koinzidiert mit einer AgBr-B1-Linie und kann nicht beobachtet werden. Auch die gute Erkennbarkeit der Silberlinien, die von verhältnismäßig kleinen Gitterbereichen erzeugt werden, kann als Kriterium für die Nachweisempfindlichkeit kleiner Gitterbezirke herangezogen werden.

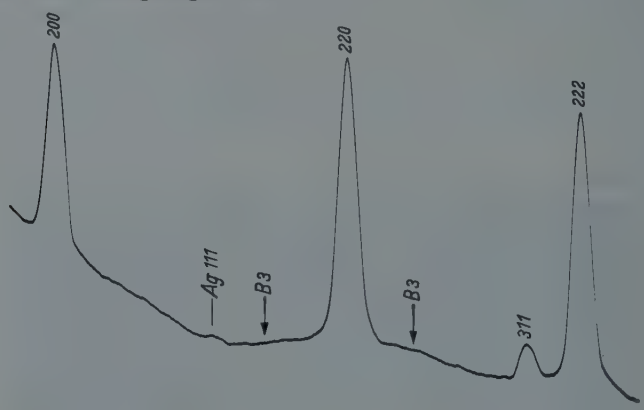


Fig. 4. Ausschnitt aus einer Photometerkurve. Neben den starken (durch Angabe der MILLERschen Indizes gekennzeichneten) Bromsilber-B1-Linien ist ein schwacher Silberring (Ag 111) zu erkennen. B3-Linien wären an den durch Pfeile markierten Stellen zu erwarten. Die nicht beschrifteten kleinen Photometerausschläge stammen teils von $\lambda/2$-Reflexen, teils von $K\beta$-Strahlung, die auch bei Verwendung des Quarzmonochromators in ganz geringem Maße durchschlug

In Fig. 4 ist eine Photometerkurve wiedergegeben, auf der eben die beginnende Ausbildung des Silbergitters zu erkennen ist.

4. Ergebnis

Die Photometerkurven der mit nicht monochromatischer Strahlung hergestellten Aufnahmen enthalten vielfach kleine Zacken, von denen man zunächst den einen oder anderen einer B3-Struktur zuzuordnen geneigt sein könnte. Die Schwierigkeit beim Analysieren der Photometerkurven besteht in der Entscheidung, ob Erhebungen in der Kurve einen Reflex anzeigen oder nur von zufälligen Schwankungen herrühren. Schwankungen der Photometerlampe und grobe Plattenfehler lassen sich verhältnismäßig leicht ausschließen. Über die verbleibenden Schwankungen kann durch Übereinanderzeichnen vergleichbarer Kurven gemittelt werden.

Ein eindeutigeres Bild gibt die Auswertung der mit monochromatischer Strahlung erhaltenen Aufnahmen, die für den Nachweis schwacher Linien besonders geeignet sind. In dem verwendeten Aufnahmebereich müßten sich die mit verhältnismäßig großer Intensität zu erwartenden (111)-, (220)- und (311)-Reflexe eines B3-Gitters bemerkbar machen. In ganz wenigen Fällen finden sich auch hier Erhebungen der Photometer-

kurve, die eventuell einem einzelnen B3-Reflex zugeordnet werden könnten. Niemals sind aber auf einer Aufnahme zwei oder gar drei auf eine B3-Struktur hinweisende Kurvenschwankungen zu finden. Insbesondere fehlen Andeutungen des bei B3-Struktur stark zu erwartenden (111)-Ringes vollständig. Im Mittel heben sich alle Andeutungen wieder vollständig heraus. Wenn auch sehr schwache Linien oft nur sporadisch erscheinen, so glauben wir doch zu dem Schluß berechtigt zu sein, daß sich ein B3-Gitter röntgenographisch nicht nachweisen läßt. Vor allem läßt sich keinerlei Abhängigkeit von der Vorbelichtung des Präparats feststellen. Nach großen, über den Bereich des latenten Bildes hinausführenden Belichtungen treten lediglich Silberlinien auf. Selbst wenn bei kleineren Belichtungen sich eine sehr kleine B3-ähnliche Konfiguration ausbilden würde, so kann sie auf keinen Fall mit zunehmender Belichtung so anwachsen, daß sie röntgenographisch erfaßbar wird.

Dies gilt für alle untersuchten Präparate (s. S. 508).

Für die röntgenographische Nachweisbarkeitsgrenze ist einerseits eine gewisse Mindestgröße der Gitterbereiche und andererseits ein bestimmtes Mengenverhältnis im Vergleich zur Gesamtsubstanz maßgebend. Gewisse Schlüsse kann man, wie im vorhergehenden Abschnitt ausgeführt, aus dem Auftreten der Silberlinien an stark belichtetem Material und aus der Erkennbarkeit der $\lambda/2$-Reflexe ziehen. Bei den vorliegenden Aufnahmen hätten sich schon B3-Bezirke bemerkbar machen müssen, die sich über 3 bis 5 Netzebenen erstrecken [*2*], wenn ihr Anteil an der gesamten AgBr-Menge ungefähr 0,1% betragen hätte.

Unabhängig vom photographischen Prozeß wurde noch untersucht, ob Silberbromid durch Einlagerung von Jod-Ionen veranlaßt werden kann, in den von Huggins erwarteten B3-Typ umzuschlagen. Messungen an aus der Schmelze erhaltenen AgBr—AgJ-Mischkristallen ergaben bis zu einem AgJ-Gehalt von 30 Mol-% nur das normale AgBr-Gitter. Jodsilber ist also, wie schon Wilsey [*14*] zeigte, in hohem Maße in Bromsilber löslich. Bei höherem Jodgehalt erscheinen auf den Röntgenaufnahmen dann zusätzlich noch die Linien des Silberjodids. Eine B3-Struktur des Silberbromids zeigte sich indessen bei keinem Konzentrationsverhältnis.

5. Diskussion

Nach den vorliegenden Versuchen tritt also mit Sicherheit keine B3-Struktur in Bereichen auf, die sich wenigstens über einige Netzebenen (etwa drei bis fünf) erstrecken. Selbst wenn man annimmt, daß eine Strukturänderung im Hugginsschen Sinn zunächst nur einige wenige Ionen umfaßt, wäre es nicht undenkbar gewesen, daß das Gitter in einem größeren Bereich von B1 nach B3 umschlägt. Sollte in kleineren, als durch unsere Messungen erfaßbaren Bereichen eine B3-ähnliche Anordnung der Ionen bestehen, so sollte man eher von einer

Störstellenanordnung als von einem eigenen Gittertyp sprechen, da der Gitterbegriff erst in Verbindung mit einer Periodizität der Ionenanordnung anwendbar ist.

Das hier behandelte Problem ist kürzlich von JUNGHANSS und STAUDE [*11*] mit Hilfe von Dichtemessungen an 100 g schweren AgBr-Einkristallen untersucht worden. Die bei einer Umwandlung in ein B3-Gitter zu erwartende Dichteabnahme (Dichte von B1 = 6,47 g/cm³, Dichte von B3 = 4,98 g/cm³) trat auch nach starken Belichtungen nicht ein. Die Autoren ziehen aus diesem Versuch den Schluß, daß eine nennenswerte Umwandlung des Gitters im Sinne der HUGGINSschen Theorie nicht stattfindet.

Auch mit der von HESS gefundenen Gitteraufweitung bei der Entstehung des latenten Bildes [*6*], [*13*] ist die B3-Bildung im Innern von Kristallen nicht in Einklang zu bringen. Es wäre nämlich zu erwarten, daß die mehr Platz beanspruchenden B3-Bereiche das sie umgebende B1-Gitter komprimieren.

Nachdem aus Dichte- und Röntgenmessungen zumindest für Bereiche, die einige Elementarzellen groß sind, kein Hinweis auf das Auftreten einer B3-Struktur gewonnen werden konnte, scheint kein Grund zur Heranziehung des doch verhältnismäßig komplizierten Mechanismus einer derartigen Gitterumwandlung zur Erklärung der photographischen Erscheinungen zu bestehen. Dies gilt um so mehr, als das von GURNEY und MOTT entworfene Bild durch zahlreiche neuere Arbeiten eine solche Abrundung erfahren hat, daß auch Fragen, die zur Zeit der Aufstellung der HUGGINSschen Überlegungen noch offen waren, heute als gelöst betrachtet werden können.

Für die Durchführungsmöglichkeit der Arbeit und für wertvolle Ratschläge bin ich Herrn Professor Dr. G. JOOS zu großem Dank verpflichtet. Den Monochromator stellte freundlicherweise Herr Professor Dr. W. BORCHERT vom Mineralogischen Institut der Technischen Hochschule München zur Verfügung, wofür ebenfalls bestens gedankt sei.

Literatur

[*1*] ANGERER, E. v., u. G. JOOS: Wissenschaftliche Photographie, 5. Aufl. Leipzig 1952. — [*2*] BRANDENBERGER, E.: Röntgenographisch-analytische Chemie. Basel 1945. — [*3*] GUINIER, A.: Ann. Phys., Paris **12**, 161 (1939). — [*4*] GURNEY, W. R., and W. F. MOTT: Proc. Roy. Soc. A **164**, 151 (1938). — [*5*] HAMM, F. A., and J. J. COMER: J. Appl. Phys. **24**, 1495 (1953). — [*6*] HESS, B.: Phys. Z. **44**, 245 (1943). — [*7*] HOERLIN, H., and F. A. HAMM: J. Appl. Phys. **24**, 1514 (1953). — [*8*] HUGGINS, M. L.: J. Chem. Phys. **11**, 412 (1941). — [*9*] HUGGINS, M. L.: J. Chem. Phys. **11**, 419 (1941). — [*10*] JOOS, G.: Lehrbuch der Theoretischen Physik, 9. Aufl. Leipzig 1956. — [*11*] JUNGHANSS, H., u. H. STAUDE: Z. wiss. Photogr. **48**, 194 (1956). — [*12*] MITCHELL, J. W.: Phil. Mag. **40**, 249 (1949). — [*13*] WAIDELICH, W.: Z. Physik **140**, 241 (1955). — [*14*] WILSEY, R. B.: J. Frank. Inst. **200**, 739 (1925).

Zeitschrift für Physik, Bd. 146, S. 515—526 (1956)

Von der Forschungsprofessur für Theoretische Physik der Universität Hamburg

Elektrostatische Felder in der erweiterten Gravitationstheorie

Von

JÜRGEN EHLERS

(Eingegangen am 20. August 1956)

In dieser Arbeit soll eine Methode zur Integration relativistischer Feldgleichungen, die ich in einer früheren Arbeit[1] auf die EINSTEINschen, die EINSTEIN-MAXWELLschen und die JORDANschen Gleichungen angewandt habe, auf die JORDAN-MAXWELLschen Feldgleichungen übertragen werden. Die Integration wird dadurch geleistet, daß die Feldvariablen als voneinander funktional abhängig angenommen werden. So können einfache Quadraturen zur Bestimmung dieser Abhängigkeiten von den Hauptgleichungen abgespalten und diese zugleich vereinfacht werden. Die gewonnene Lösungsklasse kann als Analogon der zuerst von A. PAPAPETROU[2] und unabhängig davon von S. D. MAJUMDAR[3] gefundenen Lösung in der erweiterten Gravitationstheorie angesehen werden*. Als Beispiel gebe ich das statische kugelsymmetrische elektro-gravische Feld, daß der REISSNER-NORDSTRÖMschen Lösung in der klassischen Relativitätstheorie entspricht, an.

I. Die SCHÜCKINGsche Transformation für elektromagnetische Felder

Die Vakuumfeldgleichungen für elektromagnetisch-gravische Felder in der erweiterten Gravitationstheorie lassen sich aus dem Variationsprinzip

$$\delta \int \varkappa \left(R - \zeta \frac{\partial_j \varkappa \, \partial^j \varkappa}{\varkappa^2} + \frac{\varkappa}{2} F_{kl} F^{kl} \right) \sqrt{-g} \, d x = 0 \tag{1}$$

ableiten[4]. Darin bedeutet R den Krümmungsskalar, die Spur des RICCI-Tensors R_{jk}, zu der natürlichen Metrik

$$Q = g_{kl} \, d x^k \, d x^l, \tag{2}$$

$\varkappa$ die (veränderliche) Gravitationsinvariante, $F_{kl} = 2 \partial_{[k} A_{l]}$ den MAXWELLschen Feldstärkentensor, der sich aus dem Viererpotential A_l ableitet, und ζ eine dimensionslose Konstante. ∇_k bezeichnet den Operator der kovarianten Ableitung, $\nabla^k = g^{kl} \nabla_l$ den der kontravarianten; ∂_j bedeutet gewöhnliche Differentiation nach x^j, $\partial^j = g^{jl} \partial_l$. $B_{[kl]} = \frac{1}{2} (B_{kl} - B_{lk})$ ist der schiefsymmetrische Anteil des Größensystems B_{kl}. Die Signatur

* Die Arbeit PAPAPETROUS wurde praktisch gleichzeitig mit der MAJUMDARS eingereicht. Die von mir früher betonte Priorität MAJUMDARS besteht relativ zu mir, nicht zu PAPAPETROU.

[1] EHLERS, J.: Z. Physik **143**, 239—248 (1955).

[2] PAPAPETROU, A.: Proc. Roy. Ir. Acad. **51**, 191 (1947).

[3] MAJUMDAR, S. D.: Phys. Rev. **72**, 390 (1947).

[4] JORDAN, P.: Schwerkraft und Weltall, 2. Aufl., S. 164, (7). Braunschweig 1955.

von (2) wählen wir mit PAULI als $(+++-)$; wir setzen die Lichtgeschwindigkeit und die EINSTEINsche Gravitationskonstante $= 1$. In (1) sind $\varkappa$, g_{kl} und A_l zu variieren.

Die genannten Feldgleichungen vereinfachen sich wie im Falle eines reinen Gravitationsfeldes erheblich, wenn man nach SCHÜCKING[5] von (2) zu der konform abgeänderten Hilfsmetrik

$$\bar{g}_{kl} = \varkappa\, g_{kl} \tag{3}$$

übergeht. Alle auf die neue Metrik bezogenen Größen sollen durch einen Querstrich gekennzeichnet werden. Aus (3) folgt nach bekannten Formeln[6]

$$R = \varkappa\left(\bar{R} + 3\varkappa\, \bar{V}_k^k\left(\frac{1}{\varkappa}\right) - \frac{3}{2}\frac{\partial_k \varkappa\, \bar{\partial}^k \varkappa}{\varkappa^2}\right) \tag{4}$$

und

$$\varkappa\sqrt{-g} = \frac{\sqrt{-\bar{g}}}{\varkappa}, \qquad \frac{\partial_j \varkappa\, \partial^j \varkappa}{\varkappa^2} = \frac{\partial_j \varkappa\, \bar{\partial}^j \varkappa}{\varkappa}, \qquad F_{kl}F^{kl} = \varkappa^2 F_{kl}\bar{F}^{kl}. \tag{5}$$

(1) ist also äquivalent mit

$$\delta\int\left(\bar{R} + 3\varkappa\, \bar{V}_k^k\left(\frac{1}{\varkappa}\right) - \left(\zeta + \frac{3}{2}\right)\frac{\partial_j \varkappa\, \bar{\partial}^j \varkappa}{\varkappa^2} + \frac{\varkappa^2}{2} F_{kl}\bar{F}^{kl}\right)\sqrt{-\bar{g}}\, dx = 0. \tag{6}$$

Wenn wir $\varkappa = e^u$ setzen, ist

$$3\varkappa\, \bar{V}_k^k\left(\frac{1}{\varkappa}\right) = 3\,(\partial_j u\, \bar{\partial}^j u - \bar{V}_j^j u), \qquad \frac{\partial_j \varkappa}{\varkappa} = \partial_j u.$$

Das Variationsprinzip

$$\delta\int\left(-\frac{1}{2}\bar{R} + \alpha\, \partial_k u\, \bar{\partial}^k u - \frac{1}{4} e^{2u} F_{kl}\bar{F}^{kl}\right)\sqrt{-\bar{g}}\, dx = 0 \quad \left(\alpha = \frac{1}{2}\left(\zeta - \frac{3}{2}\right)\right) \tag{7}$$

ist also gleichwertig mit (1). Wir setzen $\alpha \neq 0$ voraus.

(7) kann formal als HAMILTONsches Prinzip für ein Feld in der klassischen EINSTEINschen Theorie gedeutet werden; als Feldvariablen sind der Skalar u und der Vektor A_l anzusehen; die LAGRANGE-Dichte ist

$$\bar{\mathfrak{L}} = \alpha\, \bar{\mathfrak{g}}^{kl}\, \partial_k u\, \partial_l u - \frac{1}{4} e^{2u}\, \bar{\mathfrak{g}}^{kr}\, \bar{\mathfrak{g}}^{ls}\, F_{kl} F_{rs}. \tag{8}$$

Danach haben wir die Feldgleichungen

$$-\bar{R}_{kl} = \bar{T}_{kl} - \frac{1}{2}\bar{g}_{kl}\, \bar{T} \tag{9}$$

und

$$\bar{\mathfrak{L}}_u = \partial_k(\bar{\mathfrak{L}}_{\partial_k u}), \qquad \partial_k(\bar{\mathfrak{L}}_{\partial_k A_l}) = 0 \tag{10}$$

mit

$$\frac{1}{2}\bar{\mathfrak{T}}^{kl} = \frac{\partial \bar{\mathfrak{L}}}{\partial \bar{g}_{kl}}. \tag{11}$$

---

[5] JORDAN, P.: a. a. O. § 32.

[6] JORDAN, P.: a. a. O. § 11, (45).

Die Definition (11) des Energie-Impuls-Tensors ist, falls $\overline{\mathfrak{L}} = \overline{L}\sqrt{-\overline{g}}$, $\overline{L} = \overline{L}(\psi, \partial_k \psi, \ldots, \overline{g}^{kl}) - \psi$ steht als Abkürzung für die Feldvariablen — ist, mit der einfacheren Formel

$$\overline{T}_{kl} = \overline{L}\,\overline{g}_{kl} - 2\overline{L}_{\overline{g}^{kl}} \tag{12}$$

gleichwertig*. Setzen wir

$$\overline{E}_{kl} = \overline{F}_{km}\overline{F}_l^{\cdot m} - \frac{1}{4}\overline{g}_{kl}\overline{F}_{rs}\overline{F}^{rs}, \qquad (\overline{F}_{kl} = F_{kl}) \tag{13}$$

so liefert (12)

$$\overline{T}_{kl} = -2\alpha\,\partial_k u\,\partial_l u + \alpha\,\partial_m u\,\overline{\partial}^m u\,\overline{g}_{kl} + e^{2u}\overline{E}_{kl}. \tag{14}$$

Die Feldgleichungen (9) sehen also so aus:

$$-\overline{R}_{kl} = -2\alpha\,\partial_k u\,\partial_l u + e^{2u}\overline{E}_{kl}. \tag{15}$$

Die LAGRANGE-Gleichungen (10) nehmen die Form

$$\overline{V}_l(e^{2u}\overline{F}^{kl}) = 0, \qquad \alpha\,\overline{V}_k^k u + \frac{1}{4}e^{2u}\overline{F}_{kl}\overline{F}^{kl} = 0 \tag{16}$$

an. Wenn man statt $A_l\ F_{kl}$ als Feldgröße benutzen will, muß man zu (15) und (16), dem Gravitationsgesetz und der einen MAXWELLschen Gleichung, noch die andere MAXWELL-Gleichung

$$\partial_{[i}F_{kl]} = 0 \tag{17}$$

hinzunehmen.

Die zweite Gl. (16) ist im wesentlichen eine Folge der Gl. (15), der ersten Gl. (16) und (17). Aus (15), (17) und der ersten Gl. (16) folgt nämlich

$$0 = \overline{V}_k\overline{T}_l^k = -2\partial_l u\left(\alpha\,\overline{V}_k^k u + \frac{1}{4}e^{2u}\overline{F}_{rs}\overline{F}^{rs}\right).$$

Daraus entnehmen wir folgenden *Satz*: Jede Lösung der Gln. (15), (17) und der ersten Gl. (16) gehört genau einer der folgenden Klassen an:

1. Es ist $u = \text{const}$ und $\overline{F}_{kl}\overline{F}^{kl} = 0$. Dann löst $(\overline{g}_{kl}, \overline{F}_{kl}, u)$ die transformierten JORDAN-MAXWELLschen Feldgleichungen, und zugleich befriedigt $(g_{kl}, \widetilde{F}_{kl})$ mit $\widetilde{F}_{kl} = e^u\overline{F}_{kl}$ die EINSTEIN-MAXWELLschen Feldgleichungen.

2. Es ist $u = \text{const}$ und $\overline{F}_{kl}\overline{F}^{kl} \neq 0$. Dann löst $(\overline{g}_{kl}, \overline{F}_{kl}, u)$ die JORDAN-MAXWELLschen Gleichungen nicht, wohl aber befriedigt $(\overline{g}_{kl}, \widetilde{F}_{kl})$ die EINSTEIN-MAXWELLschen Feldgleichungen.

* Soweit ich weiß, tritt die einfache und allgemein gültige Formel (12), die man leicht aus (11) ableiten kann und die man auch in der speziellen Relativitätstheorie verwenden kann, in der Literatur nicht auf. T_{kl} kann so ohne den Umweg über den „kanonischen Tensor" und anschließende Symmetrisierung (BELINFANTE) bestimmt werden. Aus (12) folgt, daß die Spur des Energietensors genau dann verschwindet, wenn L in der g^{kl} homogen vom Grade 2 ist wie beim MAXWELL-Feld. Die drei Eigenschaften „$T = 0$", „L ist homogen vom Grade 2 in den g^{kl}" und „L ist konforminvariant" sind also gleichwertig.

3. Es ist $u \neq \text{const}$. Dann löst $(\bar{g}_{kl}, \bar{F}_{kl}, u)$ die JORDAN-MAXWELLschen Feldgleichungen.

Durch diesen Satz wird erstens das Verhältnis der Lösungen der JORDAN-MAXWELLschen Theorie zu denen der EINSTEIN-MAXWELLschen Theorie festgestellt, und zweitens ergibt sich, daß das über die klassische Theorie hinausführende mathematische Problem der erweiterten Gravitationstheorie in der Lösung der Gln. (15), (17) und der ersten Gl. (16) besteht. Durch die SCHÜCKINGsche Transformation wird also die Anzahl der Feldgleichungen wie im Falle reiner Gravitationsfelder um eins vermindert.

II. Elektrostatische Felder

Elektrostatische Felder definieren wir durch die Forderungen, daß für die natürliche Metrik (2) und das Viererpotential A_l gelten soll:

$$\partial_0 g_{kl} = 0, \qquad g_{0\nu} = 0, \qquad \partial_0 \varkappa = 0, \qquad \partial_0 A_0 = 0, \qquad A_\nu = 0. \tag{18}$$

$x^0 = t$ soll die Zeitkoordinate, x^ν sollen die Raumkoordinaten bedeuten. Griechische Indizes laufen von 1 bis 3, lateinische von 0 bis 3.

Wegen (3) sind diese Bedingungen, soweit sie g_{kl} betreffen, mit den analogen Beziehungen für $\bar{g}_{kl}$ gleichwertig. Für die durch $\bar{g}_{kl}$ bestimmte metrische Fundamentalform $\bar{Q}$ können wir also den bei statischen Feldern bewährten Ansatz

$$\bar{Q} = e^{-2\Omega}\, d l^2 - e^{2\Omega}\, d t^2, \qquad d l^2 = \gamma_{\mu\nu}\, d x^\mu\, d x^\nu \tag{19}$$

machen. $d l^2$ ist eine positiv definite Metrik des dreidimensionalen Raumes, $\Omega = \Omega(x^\nu)$ ein räumlicher Skalar.

Wir wollen die Feldgleichungen (15) und (16) in Tensorgleichungen, die sich auf den Raum mit der Metrik $d l^2$ beziehen, umschreiben. Dazu stützen wir uns auf den

Hilfssatz: Ist $\bar{Q} = e^{-2\Omega}\, d l^2 - e^{2\Omega}\, d t^2$ die metrische Fundamentalform eines vierdimensionalen Raumes, Ω ein Skalar in dem dreidimensionalen Raum mit der Metrik $d l^2$, so bestehen zwischen den RICCI-Tensoren $\bar{R}_{kl}$ und $P_{\varkappa\lambda}$ die Beziehungen

$$\bar{R}_{00} = -e^{4\Omega}\, \nabla_\nu^\nu \Omega; \quad \bar{R}_{0\nu} = 0, \quad \bar{R}_{\mu\nu} = P_{\mu\nu} - \gamma_{\mu\nu} \nabla_\lambda^\lambda \Omega + 2\, \partial_\mu \Omega\, \partial_\nu \Omega. \tag{20}$$

Der Beweis soll hier nicht ausgeführt werden; er ergibt sich etwa aus den Formeln (2) und (14) meiner Arbeit „Exakte Lösungen ...“[7]. Aus (9) werden dann mit (14) die Gleichungen

$$e^{2\Omega}\, \nabla_\nu^\nu \Omega = \frac{1}{2}\, e^{2u}\, \partial_\nu \Phi\, \partial^\nu \Phi, \tag{21}$$

$$P_{\mu\nu} = -2\, \partial_\mu \Omega\, \partial_\nu \Omega + 2\alpha\, \partial_\mu u\, \partial_\nu u + e^{2(u-\Omega)}\, \partial_\mu \Phi\, \partial_\nu \Phi, \tag{22}$$

[7] EHLERS, J.: Z. Physik **140**, 394—408 (1955).

und die erste der Beziehungen (16) geht, wenn $-A_0 = \Phi$ (elektrostatisches Potential) gesetzt wird, über in

$$\nabla_\nu (e^{2(u-\Omega)} \partial^\nu \Phi) = 0. \tag{23}$$

(21), (22) und (23) bilden das vollständige System der elektrostatischen Feldgleichungen, bezogen auf den Raum mit der Metrik dl^2, die durch

$$Q = e^{-u-2\Omega} dl^2 - e^{-u+2\Omega} dt^2 \tag{24}$$

mit der Weltmetrik verknüpft ist.

Aus den Feldgleichungen (21), (22) und (23) kann man mit Hilfe eines Satzes von E. Hopf über elliptische Differentialgleichungen auf Mannigfaltigkeiten[8] schließen:

Satz: Die einzige singularitätenfreie statische Lösung der Jordan-Maxwellschen Feldgleichungen, bei der der Raum kompakt ist oder einen einzigen unendlich fernen Punkt (wie der euklidische Raum im Sinne der Potentialtheorie) hat, in dem $\varkappa$, Φ und Ω endlich sind, ist die Minkowski-Welt mit $\varkappa = \text{const}$ und $\Phi = \text{const}$.

Beweis: Nach (23) genügt Φ einer elliptischen Differentialgleichung, ist also nach E. Hopf konstant. Daraufhin muß aus demselben Grund wegen (21) $\Omega = \text{const}$ und wegen (22) (Schückingscher Satz) $u = \text{const}$ sein. Wegen $P_{\mu\nu} = 0$ muß dl^2 euklidisch, wegen $u = \text{const}$ und $\Omega = \text{const}$ also Q Minkowskisch sein.

Dafür, daß der entsprechende Satz für Räume mit zwei unendlich fernen Punkten nicht mehr gilt, werden wir unten ein Beispiel angeben.

Der Erhaltungssatz für den Ricci-Tensor $P_{\mu\nu}$ liefert für jede Lösung von (22) die Gleichung

$$\left.\begin{aligned} 0 = \nabla_\mu (e^{2(u-\Omega)} \partial^\mu \Phi) \cdot \partial_\nu \Phi + (e^{2(u-\Omega)} \partial_\lambda \Phi \, \partial^\lambda \Phi - 2 \nabla^\mu_\mu \Omega) \cdot \partial_\nu \Omega + \\ + (2\alpha \nabla^\mu_\mu u - e^{2(u-\Omega)} \partial_\lambda \Phi \, \partial^\lambda \Phi) \, \partial_\nu u. \end{aligned}\right\} \tag{25}$$

Daraus ist abzulesen: Wenn (21), (22) und (23) erfüllt sind und u nicht konstant ist, gilt auch

$$\nabla^\nu_\nu u = \frac{1}{2\alpha} e^{2(u-\Omega)} \partial_\lambda \Phi \, \partial^\lambda \Phi. \tag{26}$$

Außerdem folgt aus (25) der

Satz: Wenn die drei Skalare Ω, u, Φ unabhängige Funktionen sind, so folgen (21) und (23) aus (22), d.h. diese elektrostatisch-gravischen

[8] Vgl. Lichnerowicz, A., Theories relativistes de la gravitation et de l'electromagnetisme, Paris 1955, p. 130. Der dort angegebene Satz kann leicht verallgemeinert werden zu folgendem: Ist V_n eine zweimal stetig differenzierbare Mannigfaltigkeit, $L = a^{\mu\nu} \partial_{\mu\nu} + b^\nu \partial_\nu$ ein auf V_n stetiger homogener elliptischer Differentialoperator zweiter Ordnung und genügt die auf V_n zweimal stetig differenzierbare Funktion U der Ungleichung $L(U) \geq 0$, so ist $U = \text{const}$ auf V_n, wenn V_n entweder kompakt ist oder einen unendlich fernen Punkt hat, in dem U einen endlichen Grenzwert annimmt. Lichnerowicz beweist ähnliche Sätze wie den oben angegebenen für andere Feldgleichungen.

Felder der erweiterten Gravitationstheorie sind vollständig durch die Gl. (22) bestimmt.

Wir wollen uns im folgenden mit den Lösungen von (21), (22) und (23) beschäftigen, bei denen u und Φ nicht konstant und je zwei der drei Funktionen Ω, u, Φ voneinander abhängig sind, wie es z.B. bei kugelsymmetrischen, zylindersymmetrischen und ebenen Feldern der Fall ist. Für eine solche Lösung können wir

$$e^{2(\Omega-u)} = g(\Phi) \tag{27}$$

setzen. Dann folgt durch Differentiation von (27)

$$d\Omega - du = \frac{1}{2}\frac{g'}{g}\,d\Phi \tag{28}$$

und durch nochmalige Differentiation und Einsetzen von (21), (23) und (26) für g die elementare Differentialgleichung $g'' = 1 - \frac{1}{\alpha}$, also muß

$$e^{2(\Omega-u)} = \beta\,\Phi^2 + A\,\Phi + B \qquad \left(\beta \equiv \frac{1}{2}\left(1 - \frac{1}{\alpha}\right)\right) \tag{29}$$

sein. Führen wir die Hilfsfunktion V durch

$$dV = e^{2(u-\Omega)}\,d\Phi = \frac{d\Phi}{g(\Phi)} \tag{30}$$

ein, so geht (23) über in die homogene Potentialgleichung

$$\nabla_\nu^\nu V = 0. \tag{31}$$

Aus $\nabla_\nu\left(\frac{\partial^\nu \Phi}{g}\right) = 0$ ergibt sich die Hilfsformel

$$\nabla_\nu^\nu \Phi = \frac{g'}{g}\,\partial_\nu \Phi\,\partial^\nu \Phi. \tag{32}$$

Wegen der oben ausgesprochenen Voraussetzungen besteht außerdem eine Relation

$$\Omega = h(\Phi) \tag{33}$$

aus der $\nabla_\nu^\nu \Omega = h'\,\nabla_\nu^\nu \Phi + h''\,\partial_\nu \Phi\,\partial^\nu \Phi$ folgt. In Verbindung mit (22) und (32) ergibt sich daraus $(h'\,g)' = \frac{1}{2}$, also ist $h'g = \frac{1}{2}\Phi + C$. Da eine Änderung von Φ um eine additive Konstante weder die Weltmetrik noch das elektromagnetische Feld und die Gravitationsinvariante beeinflußt, können wir ohne Beschränkung der Allgemeinheit $C = \frac{1}{2}A$ setzen:

$$h'g = \frac{1}{2}(\Phi + A). \tag{34}$$

Dafür können wir wegen (33) und (30)

$$d\Omega = \frac{1}{2}(\Phi + A)\,dV \tag{35}$$

schreiben. Daraus und aus (28), (29) und (30) folgt

$$d u = \left(\tfrac{1}{2} - \beta\right) \Phi \, d V. \tag{36}$$

Wenn wir (35), (36), (30) und (27) in (22) einsetzen, erhalten wir

$$\begin{aligned}
\tfrac{1}{2} P_{\mu\nu} d x^\mu d x^\nu &= -(d\Omega)^2 + \alpha (d u)^2 + \tfrac{1}{2g} (d\Phi)^2 \\
&= \left(-\left(\tfrac{1}{2}\Phi + \tfrac{A}{2}\right)^2 + \tfrac{1}{4\alpha}\Phi^2 + \tfrac{1}{2}\left(\tfrac{1}{2}\left(1 - \tfrac{1}{\alpha}\right)\Phi^2 + A\Phi + B\right)\right)(d V)^2 \\
&= \left(\frac{B}{2} - \frac{A^2}{4}\right)(d V)^2.
\end{aligned}$$

Es gilt also mit $a = \frac{A^2}{4} - \frac{B}{2}$:

$$P_{\mu\nu} + 2a \, \partial_\mu V \, \partial_\nu V = 0. \tag{37}$$

Als Zusammenfassung dieser Überlegungen formulieren wir folgenden

Satz: Diejenigen Lösungen der Gln. (21), (22) und (23), bei denen u und Φ nicht konstant und je zwei der drei Skalare Ω, u, Φ voneinander abhängig sind, sind vollständig bestimmt durch die Relationen

$$P_{\mu\nu} + 2a \, \partial_\mu V \, \partial_\nu V = 0, \tag{37}$$

$$g(\Phi) = \beta \Phi^2 + A \Phi + \frac{A^2}{2} - 2a, \tag{38}$$

$$\frac{d\Phi}{g} = d V, \tag{39}$$

$$d \log \varkappa = \left(\frac{1}{2} - \beta\right) \Phi \, d V. \tag{40}$$

Darin ist

$$\beta = \frac{1}{2}\left(1 - \frac{1}{\alpha}\right) = \frac{2\zeta - 7}{4\zeta - 6} \neq \frac{1}{2}. \tag{41}$$

Außerdem muß

$$g(\Phi) > 0 \quad \text{und} \quad \varkappa > 0 \tag{42}$$

und für $a = 0$

$$\Delta V = 0 \tag{43}$$

sein. Die Weltmetrik hat die Gestalt

$$Q = \left(\varkappa^3 g(\Phi)\right)^{-1} d l^2 - \varkappa \, g(\Phi) \, d t^2. \tag{44}$$

Wir haben eben schon bewiesen, daß die im Satz angegebenen Gleichungen notwendige Bedingungen für Lösungen dieser Art sind. Sie sind auch hinreichend, wie eine einfache Rechnung zeigt. Dabei ist der SCHÜCKINGsche Satz zu berücksichtigen, der aussagt, daß aus (37) für $a \neq 0$ die homogene Potentialgleichung für V folgt (vgl. Fußnote 5). Das Wesentliche an dem Satz ist die Aussage, daß man aus jeder Lösung der Gl. (37) durch zwei Quadraturen eine Lösung der

statischen JORDAN-MAXWELLschen Gleichungen erhält. Dieses Ergebnis ergänzt einen in meiner früheren Arbeit[9] abgeleiteten Satz. Verbindet man die Aussagen jener Arbeit mit unserem jetzigen Ergebnis, so ergibt sich die bemerkenswerte Tatsache, daß aus jeder statischen Lösung der EINSTEINschen Vakuum-Gravitationsgleichungen durch zwei Quadraturen eine Lösung der JORDAN-MAXWELLschen Gleichungen gewonnen werden kann. Außerdem können die PAPAPETROU-MAJUMDARschen (s. oben) und die WEYLschen[10] Lösungen in die erweiterte Gravitationstheorie übertragen werden. Erstere erhält man für $a=0$ (dl^2 euklidisch), letztere, wenn man dl^2 axialsymmetrisch wählt.

Die Quadraturen (39) und (40) können wegen (38) elementar ausgeführt werden unabhängig von der Lösung der Hauptgleichung (37). Dabei darf über eine additive Konstante in V frei verfügt werden. Es ergeben sich folgende Fälle:

1. $\beta = A = 0,\ \alpha < 0.$

$$g(\Phi) = -2a, \qquad \Phi = -2aV, \qquad \varkappa = B e^{-\frac{a}{2}V^2}, \qquad B > 0.$$

2. $\beta = 0, \qquad A \neq 0.$

$$g(\Phi) = A\Phi + \frac{A^2}{2} - 2a = e^{AV}, \qquad \Phi = \frac{1}{A}\left(e^{AV} + 2a - \frac{A^2}{2}\right),$$

$$\varkappa = B \exp\left(\frac{1}{2A^2} e^{AV} + \left(\frac{a}{A^2} - \frac{1}{4}\right) A V\right), \qquad B > 0.$$

In den Fällen mit $\beta \neq 0$ ist es zweckmäßig, die Substitutionen

$$\Phi \to \Phi - \frac{A}{2\beta}, \qquad \frac{A^2}{2\beta} - \frac{A^2}{4\beta^2} - \frac{2a}{\beta} \to A$$

vorzunehmen. Dann wird

$$g(\Phi) = \beta(\Phi^2 + A) \tag{45}$$

und

$$d \log \varkappa = \left(\frac{1}{2} - \beta\right)\left(\Phi \pm \sqrt{\frac{\beta A + 2a}{\beta(2\beta - 1)}}\right) dV,$$

was sich wegen (39) zu

$$\varkappa = B\left(g(\Phi)\right)^{\frac{1}{4\beta} - \frac{1}{2}} \exp\left(\pm \frac{1}{2}\sqrt{(2\beta - 1)\left(A + \frac{2a}{\beta}\right)}\, V\right), \qquad B > 0 \tag{46}$$

integrieren läßt. Es gibt dann noch folgende Fälle:

3. $\beta > 0,\ A = 0$

$$g(\Phi) = \beta\Phi^2 = \frac{1}{\beta V^2}, \qquad \Phi = -\frac{1}{\beta V},$$

$$\varkappa = B \cdot |V|^{1 - \frac{1}{2\beta}} \exp\left(\pm \sqrt{\left(1 - \frac{1}{2\beta}\right) a}\, V\right).$$

Dabei muß $B > 0$, $\left(1 - \frac{1}{2\beta}\right) a \geqq 0$ und $V \neq 0$ sein.

---

[9] EHLERS, J.: Z. Physik **143**, 239—248 (1955).

[10] WEYL, H.: Ann. Phys. **54**, 117 (1917); **59** (1919).

4. $\beta > 0, \quad A \equiv \left(\frac{b}{\beta}\right)^2 > 0.$

$$g(\Phi) = \beta\left(\Phi^2 + \left(\frac{b}{\beta}\right)^2\right) = \frac{b^2}{\beta \cos^2(bV)}, \quad \Phi = \frac{b}{\beta} \operatorname{tg}(bV), \quad bV \neq (2n+1)\frac{\pi}{2},$$

$$\varkappa = B\,|\cos bV|^{1-\frac{1}{2\beta}} \exp\left\{\pm \frac{1}{2\beta}\sqrt{(2\beta-1)(b^2+2a\beta)}\,V\right\},$$

$$B > 0, \qquad (2\beta-1)(b^2+2a\beta) \gtrless 0.$$

5. $\beta > 0, \qquad A = -\left(\frac{b}{\beta}\right)^2 < 0.$

$$g(\Phi) = \beta\left(\Phi^2 - \left(\frac{b}{\beta}\right)^2\right) = \frac{b^2}{\beta\, \mathfrak{Sin}^2(bV)}, \qquad \Phi = -\frac{b}{\beta}\, \mathfrak{Cotg}(bV), \qquad V \neq 0,$$

$$\varkappa = B\,|\mathfrak{Sin}\, bV|^{1-\frac{1}{2\beta}} \exp\left\{\pm \frac{1}{2\beta}\sqrt{(2\beta-1)(2a\beta-b^2)}\,V\right\},$$

$$B > 0, \qquad (2\beta-1)(2a\beta-b^2) \gtrless 0.$$

6. $\beta < 0, \; A = -\left(\frac{b}{\beta}\right)^2 < 0.$

$$g(\Phi) = -\beta\left(\left(\frac{b}{\beta}\right)^2 - \Phi^2\right) = \frac{b^2}{-\beta\, \mathfrak{Cof}^2(bV)}, \quad \Phi = -\frac{b}{\beta}\, \mathfrak{Tg}(bV),$$

$$\varkappa = B\,|\mathfrak{Cof}\, bV|^{1-\frac{1}{2\beta}} \exp\left\{\pm \frac{1}{2\beta}\sqrt{(1-2\beta)(b^2-2a\beta)}\,V\right\},$$

$$B > 0, \qquad b^2 \gtrless 2a\beta.$$

III. Kugelsymmetrische Felder

Wir wollen als Anwendung des letzten Satzes die kugelsymmetrischen statischen elektro-gravischen Felder der erweiterten Gravitationstheorie bestimmen, also das Analogon der Reissner-Nordströmschen Lösung.

Wie ich früher (s. Fußnote 9) schon angegeben habe, sehen die kugelsymmetrischen Lösungen der differentialgeometrischen Gl. (37) folgendermaßen aus:

$$\left.\begin{aligned} a = 0: \quad & dl^2 = dr^2 + r^2(d\vartheta^2 + \sin^2\vartheta\, d\varphi^2), \\ & V = \frac{C}{r} + D, \qquad 0 < r < \infty. \end{aligned}\right\} \tag{47a}$$

$$\left.\begin{aligned} a > 0: \quad & dl^2 = dr^2 + (r^2 - m^2)(d\vartheta^2 + \sin^2\vartheta\, d\varphi^2), \\ & V = \frac{1}{2\sqrt{a}} \log C\left(\frac{r+m}{r-m}\right), \quad m \neq 0, \quad |m| < r < \infty, \quad C > 0, \end{aligned}\right\} \tag{47b}$$

$$\left.\begin{aligned} a < 0: \quad & dl^2 = dr^2 + (r^2 + m^2)(d\vartheta^2 + \sin^2\vartheta\, d\varphi^2), \\ & V = \frac{1}{\sqrt{-a}}\left(\operatorname{arctg}\left(\frac{r}{m}\right) + C\right), \quad m \neq 0, \quad -\infty < r < \infty. \end{aligned}\right\} \tag{47c}$$

(47c) ist von Interesse im Hinblick auf den Satz von E. HOPF. Definiert man nämlich eine relle analytische Mannigfaltigkeit W als topologisches Produkt der (ϑ, φ)-Kugel $(0 \leq \vartheta \leq \pi,\ \varphi \bmod 2\pi)$ und der r-Geraden $(-\infty < r < \infty)$, so wird auf W durch (47c) eine überall reguläre, positiv definite analytische Metrik dl^2 erklärt, und V ist eine auf W überall reguläre Lösung der Potentialgleichung $\Delta V = 0$ bezüglich der Metrik dl^2 (W ist in bezug auf dl^2 ein vollständiger RIEMANNscher Raum im Sinne von H. HOPF und W. RINOW). In den beiden unendlich fernen Punkten $(r \to \infty,\ r \to -\infty)$ von W hat V endliche Werte; trotzdem ist V nicht konstant. Man kann die durch (47c) gegebene Geometrie dadurch veranschaulichen, daß man die „Ebene"* $\vartheta = \frac{\pi}{2}$ längentreu auf eine Rotationsfläche im euklidischen R^3 abbildet; es ergibt sich dabei die Rotationsfläche, die aus der Kurve $\frac{y}{|m|} = \mathfrak{Cof}\left(\frac{x}{|m|}\right)$ durch Drehung um die x-Achse entsteht.

Daß die in (47b) für $r \to |m|$ auftretende Singularität $(g_{\vartheta\vartheta} = g_{\varphi\varphi} \to 0)$ eine echte Singularität ist (nicht wegtransformierbar), folgt daraus, daß — wie man leicht nachrechnet — für $r \to |m|$ das invariante GAUSSsche Krümmungsmaß der Ebene $\vartheta = \frac{\pi}{2}$ über alle Grenzen wächst. [Der durch (47b) definierte Raum ist nicht vollständig].

Natürlich kann man (47b), (47c) konform auf Gebiete des euklidischen R^3 abbilden; die entsprechenden Formeln sind:

$$\left.\begin{aligned} dl^2 &= dr^2 + (r^2 \pm m^2)\,(d\vartheta^2 + \sin^2\vartheta\, d\varphi^2) \\ &= \left(1 \pm \frac{m^2}{4\varrho^2}\right)^2 \left(d\varrho^2 + \varrho^2\,(d\vartheta^2 + \sin^2\vartheta\, d\varphi^2)\right) \end{aligned}\right\} \tag{48}$$

mit

$$r = \varrho \mp \frac{m^2}{4\varrho}\,.$$

Im Falle (47b) wird das Äußere der Kugel $r = \frac{|m|}{2}$ des R^3, im Falle (47c) der „punktierte" R^3, d.h. der R^3 ohne den Nullpunkt $\varrho = 0$, winkeltreu auf unsere RIEMANNschen Räume abgebildet. Die Räume (47b, c) sind also beide topologisch verschieden vom euklidischen Raum, aber zueinander homöomorph.

Durch die Formeln (47), (44) und die in Abschn. II unter 1.—6. angegebenen Beziehungen werden die statischen kugelsymmetrischen elektro-gravischen Felder der erweiterten Gravitationstheorie explizit beschrieben. Wegen $a \gtrless 0$ zerfällt jeder der sechs Typen (außer 1.) in drei Unterfälle, so daß man 16 Lösungstypen bekommt.

* Eine Fläche F in einem RIEMANNschen Raum R heißt „Ebene", wenn jede in F gezogene Geodätische zugleich eine Geodätische in R ist.

Wir wollen hier nicht alle diese Lösungen diskutieren, sondern als Beispiele nur die Fälle mit $\beta = 0$ ($\zeta = \frac{1}{2}$), also 1. und 2., behandeln. Dabei machen wir davon Gebrauch, daß wir in den Endformeln die Integrationskonstanten umbenennen und Φ um eine additive Konstante abändern dürfen.

1. In diesem Fall kann man die Lösung auf die Form bringen:

$$Q = \frac{d r^2 + (r^2 + m^2)(d\vartheta^2 + \sin^2\vartheta\, d\varphi^2)}{2 a^2 B^3 \exp\left(\frac{3}{2}\left(\operatorname{arc\,tg}\frac{r}{m} + C\right)^2\right)} - 2 a^2 B \exp\left(\frac{1}{2}\left(\operatorname{arc\,tg}\frac{r}{m} + C\right)^2\right) d t^2,$$

$$\Phi = 2 a \operatorname{arc\,tg}\frac{r}{m}, \qquad \varkappa = B \exp\frac{1}{2}\left(\operatorname{arc\,tg}\frac{r}{m} + C\right)^2$$

mit

$$a > 0, \qquad m \neq 0, \qquad B > 0, \qquad -\infty < r < \infty.$$

Die Metrik Q ist zweiseitig ($r \to \pm\infty$) asymptotisch MINKOWSKIsch; Φ und $\varkappa$ sind auf der ganzen Mannigfaltigkeit beschränkt. Betrachtet man den Flächeninhalt der Kugeln $r = \text{const}$ in Abhängigkeit von r, so erkennt man: Für hinreichend große $|C|$ existiert genau eine Kugel kleinsten Flächeninhalts, während nach beiden Seiten die Flächeninhalte monoton wachsen. Für kleine $|C|$ gelangt man bei abnehmendem $|r|$ sowohl von $r = \infty$ als auch von $r = -\infty$ aus zu einer kleinsten Kugel, nach deren Durchschreiten der Flächeninhalt wieder bis zu einem relativen Maximum wächst; in dieser relativ größten Kugel hängen beide Seiten miteinander zusammen.

Für $C = 0$ ist die Transformation $r \to -r$ eine Bewegung, bei der Φ und $\varkappa$ ungeändert bleiben; die beiden Seiten ($r \gg 0$, $r \ll 0$) sind synchronisiert. Für $C \neq 0$ herrscht keine solche Symmetrie, und die zwei Seiten des Raumes sind nicht synchronisiert.

Die jetzt betrachtete Lösung belegt unsere auf S. 519 ausgesprochene Behauptung, daß es in der erweiterten Gravitationstheorie statische elektro-gravische Felder gibt, die nicht von Materie erzeugt werden und bei denen der Raum zwei unendlich ferne Punkte hat.

2. $a = 0$. Die Lösung sieht dann so aus:

$$Q = \frac{d r^2 + r^2 (d\vartheta^2 + \sin^2\vartheta\, d\varphi^2)}{B^3 \exp\left(\frac{3}{2A^2}\exp\left(\frac{C}{r} + D\right) + \frac{1}{4}\left(\frac{C}{r} + D\right)\right)}$$
$$- B \exp\left(\frac{1}{2A^2}\exp\left(\frac{C}{r} + D\right) + \frac{3}{4}\left(\frac{C}{r} + D\right)\right) d t^2,$$

$$\Phi = \frac{1}{A}\exp\left(\frac{C}{r} + D\right), \qquad \varkappa = B \exp\left(\frac{1}{2A^2}\exp\left(\frac{C}{r} + D\right) - \frac{1}{4}\left(\frac{C}{r} + D\right)\right)$$

mit

$$A \neq 0, \qquad C \neq 0, \qquad B > 0, \qquad 0 < r < \infty.$$

Für $r \to \infty$ ist diese Welt wieder asymptotisch MINKOWSKIsch. Für $r \to 0$ ist die Lösung singulär. Wenn $C > 0$ ist, hat man für $r \to 0$ totale Violettverschiebung, $|\Phi| \to \infty$, $\varkappa \to \infty$, und die Flächeninhalte der Kugeln $r = \text{const}$ streben gegen Null. Ist $C < 0$, so hat man totale Rotverschiebung, $\Phi \to 0$, $\varkappa \to \infty$, der Flächeninhalt der Kugel $r = \text{const}$ wächst für $r \to 0$ über alle Grenzen, also muß eine Minimalkugel existieren ähnlich wie in Fall 1. Im Gegensatz zu 1. wird aber auch für $C < 0$ der Raum für $r \to 0$ nicht asymptotisch MINKOWSKIsch, sondern er wird immer extremer nichteuklidisch.

2. $a > 0$. Jetzt ist

$$Q = \frac{dr^2 + (r^2 - m^2)(d\vartheta^2 + \sin^2\vartheta\, d\varphi^2)}{8aA^2CB^3\left(\frac{r+m}{r-m}\right)^{\frac{3}{4A}+\frac{A}{4}} \exp\left(3C\left(\frac{r+m}{r-m}\right)^A\right) - 8aA^2CB\left(\frac{r+m}{r-m}\right)^{\frac{1}{4A}+\frac{3A}{4}} \cdot \exp\left(C\left(\frac{r+m}{r-m}\right)^A\right) dt^2},$$

$$\Phi = 4\sqrt{a}\,AC\left(\frac{r+m}{r-m}\right)^A, \qquad \varkappa = B\left(\frac{r+m}{r-m}\right)^{\frac{1}{4A}-\frac{A}{4}} \cdot \exp\left(C\left(\frac{r+m}{r-m}\right)^A\right)$$

mit

$$a > 0, \quad A \neq 0, \quad C > 0, \quad B > 0, \quad m \neq 0, \quad |m| < r < \infty.$$

Auch diese Metrik ist für $r \to \infty$ asymptotisch MINKOWSKIsch und für $r \to 0$ singulär. Das singuläre Verhalten ist qualitativ so wie im vorangehenden Fall.

2. $a < 0$. Hierbei ist

$$Q = \frac{dr^2 + (r^2 + m^2)(d\vartheta^2 + \sin^2\vartheta\, d\varphi^2)}{-2aA^2CB^3 \exp\left(\left(\frac{A}{4} - \frac{3}{A}\right)\operatorname{arctg}\frac{r}{m} + 3C\exp\left(A\operatorname{arctg}\frac{r}{m}\right)\right) - (-2a)A^2CB\exp\left(\left(\frac{3A}{4} - \frac{1}{A}\right)\operatorname{arctg}\frac{r}{m} + C\exp\left(A\operatorname{arctg}\frac{r}{m}\right)\right) dt^2},$$

$$\Phi = 2\sqrt{-a}\,AC\exp\left(A\operatorname{arctg}\frac{r}{m}\right),$$

$$\varkappa = B\exp\left(-\left(\frac{1}{A} + \frac{A}{4}\right)\operatorname{arctg}\frac{r}{m} + C\exp\left(A\operatorname{arctg}\frac{r}{m}\right)\right)$$

mit

$$a < 0, \quad A \neq 0, \quad C > 0, \quad B > 0, \quad m \neq 0, \quad -\infty < r < \infty.$$

Diese Lösung ist qualitativ so beschaffen wie die unter 1. besprochene; sie ist zweiseitig asymptotisch MINKOWSKIsch und singularitätenfrei.

Zeitschrift für Physik, Bd. 146, S. 527—554 (1956)

Aus dem Institut für Theoretische Physik der Universität Erlangen

Zur Quantentheorie des Mehrelektronensystems im schwingenden Gitter. I

Von

HERMANN HAKEN

(Eingegangen am 2. August 1956)

Dem ersten Abschnitt wird eine SCHRÖDINGER-Gleichung zugrunde gelegt, die beliebige abstands-, geschwindigkeits- und spinabhängige Wechselwirkungen zwischen den Elektronen umfaßt. Die Elektronen können sich außerdem in einem störstellenfreien Translationsgitter bewegen, das noch harmonische Gitterschwingungen ausführen darf. Auf Grund der Translationsinvarianz des Problems wird neben der schon in einer früheren Arbeit[1] hergeleiteten Lösungsform $e^{i\mathfrak{K}\mathfrak{R}}U$, bei der U noch eine bestimmte Struktur besitzt, noch eine zweite Lösungsform durch Entwicklung nach lokalisierten Elektronenfunktionen gewonnen. Diese Lösungsform besagt unter anderem, daß die kollektive Bewegung der Elektronen im Gitter von einer der Form nach völlig unveränderten Gitterdeformation begleitet wird.

Das so gewonnene Aufbaugesetz wird im zweiten Abschnitt auf Probleme der Halbleiterelektronik polarer Medien angewendet. Einmal bietet es einen sehr anschaulichen Zugang zu einer Reihe bekannter Lösungsansätze aus der Polaronentheorie. Zum anderen ergibt sich eine Klasse von Lösungsansätzen für das Exziton (Elektron-Defektelektronenpaar) im schwingenden, polaren Kristall. Mit Hilfe der Methode der scheinbaren Masse und unter der Voraussetzung einer mittelstarken Kopplung zwischen dem Exziton und den Gitterschwingungen wird der Grundzustand nach einem Variationsverfahren bestimmt.

Einleitung

In einer früheren Arbeit wurde von VOLZ und dem Verfasser[2] das Mehrelektronenproblem mit COULOMBscher Wechselwirkung im *ruhenden* Gitter auf *in Strenge gültige* Aussagen hin untersucht, wobei sich unter anderem eine allgemeine Aussage über die Form der Lösung und ein Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeit der Elektronen und ihrer Energie ergaben. In einer nachfolgenden Arbeit stellte Verfasser[3] die Frage nach den entsprechenden Aussagen für das Mehrelektronenproblem im *schwingenden* Gitter mit beliebiger Wechselwirkung zwischen den Elektronen. Die hierbei gewonnene Form der Lösung enthält, wie sich weiter[4] zeigte, die Aussage, daß es im störstellenfreien Gitter unter der üblichen Annahme harmonischer Gitterschwingungen keine „selbstlokalisierten" Elektronen gibt. Ferner gestattet sie nach einer

[1] HAKEN, H.: Z. Naturforsch. **9a**, 228 (1954).
[2] VOLZ, H., u. H. HAKEN: Z. phys. Chem. **198**, 61 (1951) (SCHOTTKY-Festheft).
[3] Siehe Fußnote 1 auf S. 527.
[4] HAKEN, H.: Z. Naturforsch. **10a**, 253 (1955).

Untersuchung von SCHOTTKY und dem Verfasser[5] eine allgemeine Formulierung der optischen k-Auswahlregel. Weiter[6] läßt sich aus dem ebenfalls abgeleiteten Geschwindigkeitsgesetz der allgemeine Beweis für ein Theorem von BLOCH[7] erbringen, daß der energetisch tiefste Zustand des Festkörpers stromlos ist.

Ziel der vorliegenden Arbeit soll es sein, die gewonnenen Resultate weiter auszubauen und dann auf aktuelle Einzelprobleme anzuwenden. Nachdem die früher angegebene Struktur der Lösung in einer Form auftrat, die eine Aussage über die Streuung der Elektronen zuließ, soll sie in der vorliegenden Arbeit auf die ihr innewohnenden Aussagen über die Korrelation zwischen der Bewegung der Elektronen und den Schwingungen des Gitters untersucht werden. Dabei ergibt sich auch eine Regel, wie aus lokalisierten Elektronenfunktionen ein mit der allgemeinen Form der Lösung verträglicher Lösungsansatz aufgebaut werden kann. Diese Vorschrift liefert neben einer Reihe bekannter Lösungsansätze aus der Polaronentheorie zwanglos eine Klasse von Lösungsansätzen für das Exzitonenproblem, das wir unter der Annahme einer (schwachen bis) mittelstarken Kopplung ausführlich behandeln.

In dem nachfolgenden zweiten Teil behandeln wir als ein weiteres Beispiel für die Aufbauvorschrift ein von FRÖHLICH vorgeschlagenes eindimensionales Supraleitungsmodell[8], wobei wir daran anknüpfen, daß der FRÖHLICHsche Lösungsansatz noch nicht mit unserer allgemeinen Lösungsform verträglich ist.

A. Allgemeine Aussagen über die Struktur der Lösungsfunktion

§ 1. Der HAMILTON-*Operator*

In diesem Abschnitt kommt es uns darauf an, solche Aussagen über das Mehrelektronensystem im schwingenden Gitter zu gewinnen, die sich möglichst ohne jede spezielle Voraussetzung über die Form der verschiedenen Wechselwirkungen zwischen den Elektronen untereinander wie auch zwischen den Elektronen und Gitterschwingungen machen lassen. Wir legen deshalb einen HAMILTON-Operator zugrunde, wie wir ihn gerade im Hinblick auf eine möglichst große Allgemeinheit schon früher[9] diskutiert hatten. In diesem HAMILTON-Operator können wir uns beliebige abstands-, geschwindigkeits- und spinabhängige Wechselwirkungen erfaßt denken. Außerdem dürfen die Elektronen sich in einem störstellenfreien Translationsgitter (mit den Basisvektoren $\mathfrak{a}_1$,

---

[5] HAKEN, H., u. W. SCHOTTKY: Z. Physik **144**, 91 (1956) (CZERNY-HUND-Festheft).

[6] Siehe Fußnote 1 auf S. 527. Ferner: PFIRSCH, D.: Z. Physik **144**, 80 (1956).

[7] BLOCH, F.: Anhang zu L. BRILLOUIN: J. Phys. Radium **4**, 334 (1933).

[8] FRÖHLICH, H.: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **223**, 296 (1954).

[9] HAKEN, H.: Z. Naturforsch. **9a**, 228 (1954).

$\mathfrak{a}_2$, $\mathfrak{a}_3$) bewegen, dessen periodische Struktur noch durch Gitterschwingungen deformiert werden kann. Diese von den Atomrümpfen ausgeführten Schwingungen denken wir in üblicher Weise als Überlagerung der den Kristall durchziehenden harmonischen ebenen Wellen aufgefaßt. Die Normalschwingungen, die mit diesen Wellen verbunden sind, beschreiben wir quantentheoretisch durch die bekannten Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren b_λ^+, b_λ. Obwohl der HAMILTON-Operator äußerst allgemein ist, so besitzt er doch die fundamentale Eigenschaft, daß er unverändert bleibt, wenn wir sowohl die Elektronen wie auch den Deformationszustand des Gitters um eine Gitterzelle verschieben. Die mathematische Präzisierung dieser Invarianzeigenschaft lautet, daß der HAMILTON-Operator invariant gegenüber der gleichzeitigen Substitution der Elektronenkoordinaten

$$\mathfrak{r}_i \to \mathfrak{r}_i + \mathfrak{a} \tag{1.1a}$$

und der Operatoren der Gitterschwingungen

$$b_\lambda \to b_\lambda\, e^{-i\mathfrak{w}_\lambda \mathfrak{a}}, \qquad b_\lambda^+ \to b_\lambda^+\, e^{i\mathfrak{w}_\lambda \mathfrak{a}} \tag{1.1b}$$

ist.

Wir heben noch den wichtigen, sehr oft in der Literatur auftretenden Sonderfall hervor, bei welchem von der periodischen Gitterstruktur abgesehen wird, die Elektronen also als Teilchen behandelt werden, die sich in einem schwingungsfähigen kontinuierlichen Medium bewegen. Hier ist die Translationseigenschaft des HAMILTON-Operators dadurch gekennzeichnet, daß er schon gegenüber der infinitesimalen Transformation

$$\mathfrak{r}_i \to \mathfrak{r}_i + \delta\mathfrak{a}, \qquad b_\lambda^+ \to b_\lambda^+\, e^{i\mathfrak{w}_\lambda \delta\mathfrak{a}}, \qquad b_\lambda \to b_\lambda\, e^{-i\mathfrak{w}_\lambda \delta\mathfrak{a}} \tag{1.2}$$

invariant ist.

§ 2. Die allgemeine Form der Wellenfunktion

a) Bei Zerlegung nach den Eigenfunktionen der Gitterschwingungen. Auf Grund der Invarianzeigenschaft (1.1) des HAMILTON-Operators läßt sich, wie wir früher[10] zeigten, die allgemeine Form der Lösung der SCHRÖDINGER-Gleichung

$$H\psi = E\psi \tag{2.1}$$

bestimmen. Benutzen wir wie dort eine Entwicklung nach den Eigenfunktionen der ungestörten Gitterschwingungen, so hat die Lösung die folgende Gestalt

$$\left.\begin{aligned}\psi(\mathfrak{r}_1, \ldots, \mathfrak{r}_n;\ b_1^+, \ldots, b_N^+)\\ = e^{i\mathfrak{K}\mathfrak{R}} \sum_{(\nu)} e^{-i(\mathfrak{w}_1\nu_1 + \cdots + \mathfrak{w}_N\nu_N)\mathfrak{R}}\, u_{(\nu)}(\mathfrak{R}, \mathfrak{r}_i - \mathfrak{r}_j)\, \Phi_{(\nu)}.\end{aligned}\right\} \tag{2.2}$$

[10] Siehe Fußnote 9 auf S. 528.

Darin ist $\mathfrak{K}$ ein Wellenzahlvektor, den wir aus einem gleich ersichtlichen Grunde als Quasi-Impuls bezeichnen wollen, $\mathfrak{R}$ ist die Schwerpunktskoordinate der Elektronen, die $\mathfrak{w}_\lambda$ sind die Wellenzahlvektoren der einzelnen Gitterwellen, die Funktionen $u_{(\nu)}$ sind in $\mathfrak{R}$ gitterperiodisch und können noch in beliebiger Weise von den Relativkoordinaten der Elektronen $\mathfrak{r}_i - \mathfrak{r}_j$ abhängen. Die $\Phi_{(\nu)}$ sind schließlich die Oszillatoreigenfunktionen

$$\Phi_{(\nu)} \equiv \Phi_{\nu_1, \ldots, \nu_N} = \frac{1}{\sqrt{\nu_1! \ldots \nu_N!}} (b_1^+)^{\nu_1} \ldots (b_N^+)^{\nu_N} \Phi_0 \tag{2.3}$$

und beschreiben die verschiedenen Schwingungszustände des Gitters, wobei also im Zustande $\Phi_{(\nu)}$ die Gitterwelle *1* mit ν_1, die Gitterwelle 2 mit ν_2 Schallquanten usw. besetzt sind. Die Summation erstreckt sich über alle Schallquantenbesetzungszahlen des Gitters. Ist der in (2.1) stehende HAMILTON-Operator schon invariant gegenüber der infinitesimalen Transformation (1.2), so hängen in der Lösung (2.2) die Funktionen $u_{(\nu)}$ nicht mehr von der Schwerpunktskoordinate ab, so daß die Lösung in diesem Falle die Gestalt

$$\psi(\mathfrak{r}_1, \ldots, \mathfrak{r}_n; b_1^+, \ldots, b_N^+) = e^{i\mathfrak{K}\mathfrak{R}} \sum_{(\nu)} e^{-i(\mathfrak{w}_1\nu_1 + \cdots + \mathfrak{w}_N\nu_N)\mathfrak{R}} u_{(\nu)}(\mathfrak{r}_i - \mathfrak{r}_j) \Phi_{(\nu)} \tag{2.4}$$

hat.

Einen Einblick in die anschauliche Bedeutung der Lösungsform (2.2) bzw. (2.4) ergibt sich durch eine Entwicklung der einzelnen „Koeffizienten" $u_{(\nu)}$ nach den Eigenfunktionen des Gesamtimpulses freier Elektronen. Dabei zeigt sich[11], daß in (2.4) genau solche Elektronen- und Gitterfunktionen miteinander verknüpft sind, die zusammen den gleichen Impuls

$$\hbar\mathfrak{K}$$

besitzen, während sich bei der Lösungsform (2.2) die Summe der Wellenvektoren von Elektronen und Gitterwellen von $\mathfrak{K}$ noch um Vektoren des reziproken Gitters unterscheiden darf. Im wesentlichen enthält also die Lösungsform (2.2) bzw. (2.4) einen Quasi-Impuls-Satz. Weitere Einzelheiten über das Verhalten der Elektronen im schwingenden Gitter werden wir erfahren, wenn wir eine Entwicklung der Gesamtlösung nach geeigneten anderen Elektronenwellenfunktionen vornehmen.

b) Die Lösungsform bei einer Entwicklung nach lokalisierten Elektronenwellenfunktionen. Aus zwei Gründen erscheint eine Entwicklung nach lokalisierten Elektronenfunktionen

$$\psi = \sum_{(\varkappa)} V_{(\varkappa)}(\mathfrak{r}_1, \ldots, \mathfrak{r}_n) \chi_{(\varkappa)}(b_1^+, \ldots, b_N^+)$$

sehr sinnvoll:

[11] Siehe Fußnote 9 auf S. 528.

Einmal nämlich ist zu erwarten, daß sich aus der Form der Koeffizienten χ, die in der Reihenentwicklung auftreten und die noch Funktionen der Erzeugungsoperatoren b_λ^+ sind, ein allgemeiner Einblick ergibt, in welcher Weise die Gitterdeformation die Elektronenbewegung begleitet. Zum anderen wird man gerade auch bei der praktischen Behandlung der Wechselwirkung von Elektronen mit Gitterschwingungen auf lokalisierte Elektronenwellenfunktionen geführt. Beispiele hierfür sind die PEKARsche Behandlung des Polaronenproblems[12] und das vor kurzem von FRÖHLICH[13] vorgeschlagene eindimensionale Modell zur Supraleitung. In beiden Fällen wird die Wellenfunktion in Form eines Produktes aus einer Elektronenfunktion (bei FRÖHLICH: Determinante aus Einelektronenfunktionen) und einer Funktion für die Gitterschwingungen angesetzt, die nun mit Hilfe des Variationsprinzips zu bestimmen sind. Dabei erweist sich gerade die Wahl solcher Elektronenfunktionen als energetisch günstiger, bei denen die Elektronen gewisse Raumgebiete bevorzugt besetzen — ganz im Gegensatz zu unserer auf Grund der allgemeinen Lösungsform (2.2) gewonnenen Aussage, daß die Elektronen keinen Gitterpunkt vor dem andern bevorzugen. Die Auflösung dieses Dilemmas ergibt sich aus der Tatsache, daß alle derartigen lokalisierten Funktionen, die nur durch eine Translation auseinander hervorgehen, miteinander entartet sind. Nach den von der Störungstheorie her geläufigen allgemeinen Prinzipien sind dementsprechend Linearkombinationen aus den verschobenen Funktionen zu bilden. Wir stehen damit vor der Aufgabe, anzugeben, in welcher Weise aus lokalisierten Funk-Fonen Linearkombinationen aufzubauen sind, die mit der allgemeinen tiorm (2.2) der Lösung im Einklang stehen[14]. Um diese auf eine praktische Vorschrift abzielende Frage wie auch diejenige mehr prinzipielle nach dem Mitlaufen der Gitterdeformation mit der Elektronenbewegung gleich unter einem einheitlichen und möglichst allgemeinen Gesichtspunkt zu behandeln, denken wir uns einen Satz von Funktionen

$$V_{\mathfrak{L},(\mathfrak{N}),j}(\mathfrak{r}_1, \ldots, \mathfrak{r}_n) \tag{2.5}$$

mit den folgenden Eigenschaften vorgegeben: V sei eine Funktion der Koordinaten $\mathfrak{r}_1, \ldots, \mathfrak{r}_n$ der betrachteten Elektronen, die in irgendeiner

[12] PEKAR, S. J.: Uspechi Fiz. Nauk **50**, 197 (1953), deutsch in Fortschr. Phys. **1**, 367 (1954). Hier weitere Zitate.

[13] FRÖHLICH, H.: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **223**, 296 (1954).

[14] Bezüglich der Lösung dieser Aufgabe für den Spezialfall des Polarons sei auch besonders auf die Arbeiten von HÖHLER, G.: Z. Physik **140**, 192 (1955), Z. Naturforsch. **9a**, 801 (1954) und von TJABLIKOV, S. V.: Z. exp. theor. Phys. **23**, 381 (1952); **25**, 688 (1953) verwiesen.

In die Arbeiten von TJABLIKOV konnte ich, allerdings erst nach Abschluß der vorliegenden Arbeit, durch freundliche Vermittlung von Herrn HÖHLER Einblick nehmen.

Weise den Gitterpunkt mit der Koordinate $\mathfrak{L}$ auszeichne. Außerdem zeichne sie, was aber nicht notwendig ist, noch weitere Gitterpunkte aus, die die Relativkoordinaten $\mathfrak{N}_1, \mathfrak{N}_2, \ldots, \mathfrak{N}_m$ besitzen. Schließlich seien bei gleichen $\mathfrak{L}$ und $(\mathfrak{N})$ noch verschiedene Anregungszustände durch den Index j voneinander unterschieden. Über das System der (V) machen wir nun noch die folgenden

Voraussetzungen. 1. Enthält es eine Funktion $V_{\mathfrak{L}_0}$, so soll es auch alle Funktionen enthalten, die daraus durch eine simultane Translation der Elektronen um eine oder mehrere Gitterzellen hervorgehen, also alle Funktionen

$$V_{\mathfrak{L}_0}(\mathfrak{r}_1 - \mathfrak{m}, \mathfrak{r}_2 - \mathfrak{m}, \ldots) = V_{\mathfrak{L}_0 + \mathfrak{m}}(\mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2, \ldots), \tag{2.6}$$

wobei $\mathfrak{m}$ sich aus ganzzahligen Vielfachen der drei Basisvektoren $\mathfrak{a}_1, \mathfrak{a}_2, \mathfrak{a}_3$ zusammensetzt.

2. Die Funktionen des Gesamtsystems seien voneinander linear unabhängig.

Wir nennen zunächst einige Beispiele für ein solches Funktionensystem:

Bei einem Elektron können wir für $V_{\mathfrak{L}}(\mathfrak{r}_1)$ die atomaren Eigenfunktionen benutzen oder, wie es aus der Einelektronentheorie im ruhenden Gitter ebenfalls geläufig ist, die WANNIER-Funktionen[15]:

$$w_j(\mathfrak{r}_1 - \mathfrak{L}) = \frac{1}{\sqrt{N_0}} \sum_{\mathfrak{k}} e^{-i\mathfrak{k}\mathfrak{L}} \varphi_{\mathfrak{k},j}(\mathfrak{r}_1), \tag{2.7}$$

die als spezielles Wellenpaket aus den BLOCH-Funktionen des Energiebandes mit dem Index j aufgebaut und an den Gitterpunkten $\mathfrak{L}$ lokalisiert sind. Diese Funktionen besitzen den Vorzug, daß sie für verschiedene Lokalisationsorte $\mathfrak{L}$ wie auch für verschiedene Bänder j aufeinander orthogonal sind (und damit automatisch linear unabhängig sind). Braucht man bei dem speziellen Lösungsverfahren, das man gerade anwenden will, die Orthogonalität der lokalisierten Funktionen nicht, so kann man unter (V) auch irgendwelche Wellenpakete etwa aus BLOCH-Funktionen oder ebenen Wellen verstehen, die in irgendeiner Weise einen Gitterpunkt auszeichnen. Wichtig ist nur, daß diese Funktionen voneinander linear unabhängig sind.

Als zweites Beispiel nennen wir Funktionensysteme, wie man sie zur Beschreibung eines Defektelektrons heranziehen kann. Bei der Einteilchen-Näherung für das Defektelektron, wie wir sie auch im zweiten Teil dieser Arbeit verwenden werden, können wir die gleichen Funktionstypen wie bei dem eben besprochenen Einzelelektron verwenden. Fassen wir hingegen das Defektelektron genauer als spezielle Konfiguration des Vielelektronensystems auf („Loch" im vollbesetzten Gitter bzw. im vollbesetzten Energieband), so bieten sich in bekannter Weise[16] als lokalisierte Funktionen Determinanten aus Atom- oder WANNIER-Funktionen, wobei jeweils alle Gitterpunkte bis auf den mit der Koordinate $\mathfrak{L}$ besetzt sind. Hier ist also der ausgezeichnete Punkt dadurch gegeben, daß ein Elektron fehlt. Diese Determinanten sind natürlich voneinander linear unabhängig. Man kann sich aber

[15] Siehe hierzu VOLZ, H.: Zusammenfassender Bericht in Halbleiterprobleme, Bd. I, 1, herausgeg. von W. SCHOTTKY. Braunschweig: Vieweg 1954.

[16] Siehe Fußnote 15 auf S. 532.

auch noch auf ganz andere Weise solche lokalisierten Funktionen verschaffen. Dazu denken wir uns das Defektelektronenproblem im *ruhenden* Gitter exakt gelöst und aus den Lösungsfunktionen, die nach VOLZ und HAKEN[17] die Gestalt

$$\varphi_{\mathfrak{K}}(\mathfrak{r}_1, \ldots, \mathfrak{r}_n) = e^{i\mathfrak{K}\mathfrak{R}}\, U_{\mathfrak{K}}(\mathfrak{R}, \mathfrak{r}_i - \mathfrak{r}_j), \quad (U \text{ in } \mathfrak{R} \text{ gitterperiodisch}), \tag{2.8}$$

haben, gemäß der Regel (2.7) Vielelektronen-WANNIER-Funktionen aufgebaut, in denen dann wieder der Gitterpunkt $\mathfrak{L}$ ausgezeichnet ist.

Mit einem dritten Beispiel, bei dem wir die Wellenfunktion für das Exziton nennen, wollen wir unsere Aufzählung beschließen. Beschreiben wir das Defektelektron und das Überschußelektron, aus denen das Exziton besteht, in der Einteilchen-Näherung, so können wir für beide „Teilchen" Atomfunktionen oder WANNIER-Funktionen oder sonstige Wellenpakete benutzen, bei denen das Defektelektron im Zustande a am Orte $\mathfrak{l}$, das Überschußelektron im Zustande b am Orte $\mathfrak{m}$ lokalisiert sind. Für das System $V_{\mathfrak{L},(\mathfrak{R}),j}$ bietet sich dann

$$a(\mathfrak{r}_1 - \mathfrak{l})\, b(\mathfrak{r}_2 - \mathfrak{m}), \tag{2.9}$$

wobei wir unter $\mathfrak{L}$ z.B. die Koordinate des formalen Schwerpunktes $\mu_1 \mathfrak{l} + \mu_2 \mathfrak{m}$ mit $\mu_1 + \mu_2 = 1$ verstehen können, während sich für die Relativkoordinate $\mathfrak{R} = \mathfrak{l} - \mathfrak{m}$ anbietet. Ebensogut können wir auch wie schon oben beim Defektelektron Determinanten aus WANNIER- oder Atomfunktionen benutzen, bei denen an einer Stelle $\mathfrak{l}$ eine Atomfunktion a fehlt und dafür an einer anderen Stelle $\mathfrak{m}$ eine weitere Atomfunktion b auftritt. Schließlich nennen wir noch ein System, bei dem die Bahnbewegung des Überschußelektrons um das Defektelektron herum bereits in den lokalisierten Funktionen $V_{\mathfrak{L},(\mathfrak{R}),j}$ erfaßt ist. Zur praktischen Konstruktion eines solchen Systems, bei dem der Schwerpunkt $\mathfrak{L}$ als ruhend angenommen wird, kann man nach dem Vorgehen von MEYER[18] von der BLOCHschen Darstellung der Wellenfunktion der Exzitonenbewegung im ruhenden Gitter ausgehen und nach der Vorschrift (2.7) lokalisierte Funktionen gewinnen.

Wir wenden uns nun wieder unserer allgemeinen Untersuchung zu und denken uns also ein Funktionensystem $V_{\mathfrak{L},(\mathfrak{R}),j}$ mit den auf S. 532 geforderten Eigenschaften vorgegeben. Aus diesem System bauen wir die Linearkombinationen

$$\sum_{\mathfrak{L},(\mathfrak{R},j)} V_{\mathfrak{L},(\mathfrak{R}),j}(\mathfrak{r}_1, \ldots, \mathfrak{r}_n)\, \chi_{\mathfrak{L},(\mathfrak{R}),j}(b_1^+, \ldots, b_N^+) \tag{2.10}$$

auf. Ist das System der (V) im üblichen Sinne vollständig, so vermag diese Linearkombination die Lösungsfunktion exakt darzustellen. Damit nun diese Linearkombination mit der allgemeinen Lösungsform (2.2) verträglich ist, muß sie notwendig die gleiche Translationseigenschaft wie die exakte Lösungsfunktion besitzen. Diese Translationseigenschaft ist dadurch gekennzeichnet, daß die Funktion (2.2) sich bei den simultanen Substitutionen

$$\mathfrak{r}_i \to \mathfrak{r}_i + \mathfrak{a}, \qquad b_\lambda^+ \to b_\lambda^+\, e^{i\mathfrak{w}\mathfrak{a}}$$

[17] VOLZ, H., u. H. HAKEN: Z. phys. Chem. **198**, 61 (1951).

[18] MEYER, H. J. G.: Physica, Haag **22**, 109 (1956).

lediglich mit dem Faktor $e^{i\mathfrak{K}\mathfrak{a}}$ multipliziert. Für (2.10) folgt daraus sofort die Beziehung:

$$\left.\begin{aligned}\sum_{\mathfrak{L},(\mathfrak{N}),j} V_{\mathfrak{L},(\mathfrak{N}),j}(\mathfrak{r}_1+\mathfrak{a},\ldots,\mathfrak{r}_n+\mathfrak{a})\,\chi_{\mathfrak{L},(\mathfrak{N}),j}(b_1^+ e^{i\mathfrak{w}_1\mathfrak{a}},\ldots,b_N^+ e^{i\mathfrak{w}_N\mathfrak{a}})\\ = e^{i\mathfrak{K}\mathfrak{a}}\sum_{\mathfrak{L},(\mathfrak{N}),j} V_{\mathfrak{L},(\mathfrak{N}),j}(\mathfrak{r}_1,\ldots,\mathfrak{r}_n)\,\chi_{\mathfrak{L},(\mathfrak{N}),j}(b_1^+,\ldots,b_N^+).\end{aligned}\right\}\quad(2.11)$$

Beachten wir, daß

$$V_{\mathfrak{L},(\mathfrak{N}),j}(\mathfrak{r}_1+\mathfrak{a},\ldots,\mathfrak{r}_n+\mathfrak{a}) = V_{\mathfrak{L}-\mathfrak{a},(\mathfrak{N}),j}(\mathfrak{r}_1,\ldots,\mathfrak{r}_n)\qquad(2.12)$$

und ändern nun auf der linken Seite in (2.11) die Summation ab:

$$\mathfrak{L}\to\mathfrak{L}+\mathfrak{a},$$

so ergibt sich für diese linke Seite:

$$\sum_{\mathfrak{L},(\mathfrak{N}),j} V_{\mathfrak{L},(\mathfrak{N}),j}(\mathfrak{r}_1,\ldots,\mathfrak{r}_n)\,\chi_{\mathfrak{L}+\mathfrak{a},(\mathfrak{N}),j}(b_1^+ e^{i\mathfrak{w}_1\mathfrak{a}},\ldots,b_N^+ e^{i\mathfrak{w}_N\mathfrak{a}}).\qquad(2.13)$$

Da die Funktionen V voneinander linear unabhängig sein sollten, müssen in (2.13) und rechts in (2.11) die „Koeffizienten" gliedweise übereinstimmen:

$$\chi_{\mathfrak{L}+\mathfrak{a},(\mathfrak{N}),j}(b_1^+ e^{i\mathfrak{w}_1\mathfrak{a}},\ldots,b_N^+ e^{i\mathfrak{w}_N\mathfrak{a}}) = e^{i\mathfrak{K}\mathfrak{a}}\,\chi_{\mathfrak{L},(\mathfrak{N}),j}(b_1^+,\ldots,b_N^+).\qquad(2.14)$$

Fassen wir nun χ speziell als Funktion von $\mathfrak{L}$ auf, so stellt diese Beziehung eine Funktionalgleichung für χ in $\mathfrak{L}$ dar. Für die Lösung machen wir den Ansatz:

$$\chi_{\mathfrak{L},(\mathfrak{N}),j} = e^{\quad\mathfrak{L}}\tilde{\chi}_{\mathfrak{L},(\mathfrak{N}),j}(b_1^+ e^{-i\mathfrak{w}_1\mathfrak{L}},\ldots,b_N^+ e^{-i\mathfrak{w}_N\mathfrak{L}}).\qquad(2.15)$$

Da $\tilde{\chi}$ zunächst noch ganz beliebig sein kann, ist dieser Ansatz noch völlig allgemein. Beim Einsetzen in die Funktionalgleichung (2.14) erhalten wir

$$\begin{aligned}e^{i\mathfrak{K}(\mathfrak{L}+\mathfrak{a})}\tilde{\chi}_{\mathfrak{L}+\mathfrak{a},(\mathfrak{N}),j}(b_1^+ e^{i\mathfrak{w}_1\mathfrak{a}}e^{-i\mathfrak{w}_1(\mathfrak{L}+\mathfrak{a})},\ldots,b_N^+ e^{i\mathfrak{w}_N\mathfrak{a}}e^{-i\mathfrak{w}_N(\mathfrak{L}+\mathfrak{a})})\\ = e^{i\mathfrak{K}\mathfrak{a}}e^{i\mathfrak{K}\mathfrak{L}}\tilde{\chi}_{\mathfrak{L},(\mathfrak{N}),j}(b_1^+ e^{-i\mathfrak{w}_1\mathfrak{L}},\ldots,b_N^+ e^{-i\mathfrak{w}_N\mathfrak{L}})\end{aligned}$$

also

$$\tilde{\chi}_{\mathfrak{L}+\mathfrak{a},(\mathfrak{N}),j}(b_1^+ e^{-i\mathfrak{w}_1\mathfrak{L}},\ldots) = \tilde{\chi}_{\mathfrak{L},(\mathfrak{N}),j}(b_1^+ e^{-i\mathfrak{w}_1\mathfrak{L}},\ldots)\qquad(2.16)$$

und daraus auch

$$\tilde{\chi}_{\mathfrak{L}-\mathfrak{m},(\mathfrak{N}),j} = \tilde{\chi}_{\mathfrak{L},(\mathfrak{N}),j}.\qquad(2.16)$$

Da $\tilde{\chi}$, als Funktion von $\mathfrak{L}$ betrachtet, nur an den Stellen $\mathfrak{L}=\mathfrak{a},\ldots,\mathfrak{m}$ definiert ist, bedeutet diese Beziehung (2.16), daß $\tilde{\chi}$ gar nicht mehr von $\mathfrak{L}$ abhängt, abgesehen natürlich von den im Argument bei den b_λ^+ stehenden Faktoren $e^{-i\mathfrak{w}_\lambda\mathfrak{L}}$.

Unser Ergebnis können wir also in dem folgenden Aufbaugesetz für die Gesamtwellenfunktion (2.2) zusammenfassen:

$$\left.\begin{aligned}&\psi(\mathfrak{r}_1,\ldots,\mathfrak{r}_n;\ b_1^+,\ldots,b_N^+)\\ &= \sum_{\mathfrak{L},(\mathfrak{N}),j} V_{\mathfrak{L},(\mathfrak{N}),j}(\mathfrak{r}_1,\ldots,\mathfrak{r}_n)\,e^{i\mathfrak{K}\mathfrak{L}}\tilde{\chi}_{(\mathfrak{N}),j}(b_1^+ e^{-i\mathfrak{w}_1\mathfrak{L}},\ldots,b_N^+ e^{-i\mathfrak{w}_N\mathfrak{L}}).\end{aligned}\right\}\quad(2.17)$$

Im Kontinuumsfalle, d.h. wenn keine Gitterperiodizität mehr auftritt, ist natürlich die Summation über die Gitterpunkte $\mathfrak{L}$ durch die Integration zu ersetzen.

Bevor wir an die genauere Diskussion dieses Aufbaugesetzes gehen, wenden wir uns im Hinblick auf ein Anwendungsbeispiel, welches genauer in einer nachfolgenden Arbeit behandelt wird, dem Falle zu, in welchem die $V_{\mathfrak{L}}$ für verschiedene $\mathfrak{L}$ nicht mehr voneinander linear unabhängig sind. Dort sind zwar die Funktionen

$$V_{\mathfrak{a},\ldots}, \qquad V_{2\mathfrak{a},\ldots}, \ldots, V_{\mathfrak{m}}, \tag{2.18}$$

voneinander linear unabhängig, jedoch ist $V_{\mathfrak{m}+\mathfrak{a},\ldots}$ bis auf einen Faktor der Form $e^{i\mathfrak{k}\mathfrak{m}}$ wieder gleich $V_{\mathfrak{a}}$. Beim Ansatz für die geeignete Linearkombination genügt es natürlich, nur über die verschiedenen voneinander linear unabhängigen Funktionen aufzusummieren:

$$\psi = \sum_{\substack{\mathfrak{L}=\mathfrak{a}\\(\mathfrak{N}),j}}^{\mathfrak{m}} V_{\mathfrak{L},(\mathfrak{N}),j}(\mathfrak{r}_1,\ldots,\mathfrak{r}_n)\,\chi_{\mathfrak{L},(\mathfrak{N}),j}(b_1^+,\ldots,b_N^+). \tag{2.19}$$

Auf Grund der Translationseigenschaft der exakten Lösung ergibt sich dann hier die Gleichung:

$$\left.\begin{aligned}&\sum_{\substack{\mathfrak{L}=\mathfrak{a}\\(\mathfrak{N}),j}}^{\mathfrak{m}} V_{\mathfrak{L}-\mathfrak{a},(\mathfrak{N}),j}(\mathfrak{r}_1,\ldots,\mathfrak{r}_n)\,\chi_{\mathfrak{L},(\mathfrak{N}),j}(b_1^+ e^{i\mathfrak{w}_1\mathfrak{a}},\ldots,b_N^+ e^{i\mathfrak{w}_N\mathfrak{a}})\\&\qquad = e^{i\mathfrak{K}\mathfrak{a}}\sum_{\substack{\mathfrak{L}=\mathfrak{a}\\(\mathfrak{N}),j}}^{\mathfrak{m}} V_{\mathfrak{L},(\mathfrak{N}),j}(\mathfrak{r}_1,\ldots,\mathfrak{r}_n)\,\chi_{\mathfrak{L},(\mathfrak{N}),j}(b_1^+,\ldots,b_N^+).\end{aligned}\right\} \tag{2.20}$$

Die Änderung der Summationsvorschrift $\mathfrak{L}\to\mathfrak{L}+\mathfrak{a}$ auf der linken Seite gibt

$$\sum_{\substack{\mathfrak{L}=0\\(\mathfrak{N}),j}}^{\mathfrak{m}-\mathfrak{a}} V_{\mathfrak{L},(\mathfrak{N}),j}(\mathfrak{r}_1,\ldots,\mathfrak{r}_n)\,\chi_{\mathfrak{L}+\mathfrak{a},(\mathfrak{N}),j}(b_1^+ e^{i\mathfrak{w}_1\mathfrak{a}},\ldots,b_N^+ e^{i\mathfrak{w}_N\mathfrak{a}}). \tag{2.21}$$

In dieser Summe spielt das Glied mit $\mathfrak{L}=0$ eine besondere Rolle, weil in ihm V_0 bis auf den Faktor $e^{-i\mathfrak{k}\mathfrak{m}}$ gleich $V_{\mathfrak{m},(\mathfrak{N}),j}$ ist, so daß wir schreiben:

$$= \sum_{\substack{\mathfrak{L}=\mathfrak{a}\\(\mathfrak{N}),j}}^{\mathfrak{m}-\mathfrak{a}} V_{\mathfrak{L},(\mathfrak{N}),j}\,\chi_{\mathfrak{L}+\mathfrak{a},(\mathfrak{N}),j} + e^{-i\mathfrak{k}\mathfrak{m}}\,V_{\mathfrak{m},(\mathfrak{N}),j}\,\chi_{\mathfrak{a},(\mathfrak{N}),j}. \tag{2.22}$$

Da in (2.22) wie auch auf der rechten Seite von (2.20) lauter voneinander linear unabhängige Funktionen stehen, muß die Gleichung

$$(2.22) = \text{rechte Seite von } (2.20)$$

gliedweise erfüllt sein. Für $\mathfrak{L}=\mathfrak{a},\ldots,\mathfrak{m}-\mathfrak{a}$ führt dies auf die Beziehungen:

$$\chi_{\mathfrak{L}+\mathfrak{a},(\mathfrak{N}),j}(b_1^+ e^{i\mathfrak{w}_1\mathfrak{a}},\ldots,b_N^+ e^{i\mathfrak{w}_N\mathfrak{a}}) = e^{i\mathfrak{K}\mathfrak{a}}\,\chi_{\mathfrak{L},(\mathfrak{N}),j}(b_1^+,\ldots,b_N^+) \tag{2.23}$$

während für $\mathfrak{L} = \mathfrak{m}$ gilt:

$$e^{-i\mathfrak{k}\mathfrak{m}} \chi_{\mathfrak{a},(\mathfrak{N}),j} (b_1^+ e^{i\mathfrak{w}_1\mathfrak{a}}, \ldots, b_N^+ e^{i\mathfrak{w}_N\mathfrak{a}}) = e^{i\mathfrak{K}\mathfrak{a}} \chi_{\mathfrak{m},(\mathfrak{N}),j} (b_1^+, \ldots, b_N^+). \quad (2.24)$$

Zur Lösung der Funktionalgleichung (2.23) setzen wir wieder

$$\chi_{\mathfrak{L},(\mathfrak{N}),j} = e^{i\mathfrak{K}\mathfrak{L}} \tilde{\chi}_{\mathfrak{L},(\mathfrak{N}),j} (b_1^+ e^{-i\mathfrak{w}_1\mathfrak{L}}, \ldots, b_N^+ e^{-i\mathfrak{w}_N\mathfrak{L}}), \quad (2.25)$$

wobei $\tilde{\chi}$ noch ganz beliebig sein kann. Beim Einsetzen in (2.23) ergibt sich sofort die Aussage, daß $\tilde{\chi}$ gar nicht mehr von $\mathfrak{L}$ abhängt, außer über die im Argument bei den b_λ^+ stehenden Faktoren $e^{-i\mathfrak{w}_\lambda\mathfrak{L}}$. Setzen wir hingegen (2.25) in die noch verbleibende Gl. (2.24) ein, so bleibt stehen:

$$\left.\begin{aligned} & e^{-i\mathfrak{k}\mathfrak{m}+i\mathfrak{K}\mathfrak{a}} \tilde{\chi}_{(\mathfrak{N}),j} (b_1^+, \ldots, b_N^+) \\ & \quad = e^{i\mathfrak{K}\mathfrak{a}} e^{i\mathfrak{K}\mathfrak{m}} \cdot \tilde{\chi}_{(\mathfrak{N}),j} (b_1^+ e^{-i\mathfrak{w}_1\mathfrak{m}}, \ldots, b_N^+ e^{-i\mathfrak{w}_N\mathfrak{m}}). \end{aligned}\right\} \quad (2.26)$$

Diese Bedingung ist also zusätzlich von der Funktion $\tilde{\chi}$ der Gitterschwingungen zusammen mit der geeigneten Wahl von $\mathfrak{K}$ zu erfüllen.

In unserem später behandelten Beispiel, das eine Weiterentwicklung des eindimensionalen Supraleitungsmodells von FRÖHLICH[19] darstellt, stimmt die Periode der betrachteten Gitterwellen mit der in (2.18) vorliegenden Periode für die Elektronenfunktion überein, so daß hier die Funktion $\tilde{\chi}$ ebenfalls in $\mathfrak{L}$ mit $\mathfrak{m}$ periodisch ist:

$$\tilde{\chi}(b_1^+ e^{-i\mathfrak{w}_1\mathfrak{m}}, \ldots, b_N^+ e^{-i\mathfrak{w}_N\mathfrak{m}}) = \tilde{\chi}(b_1^+, \ldots, b_N^+). \quad (2.27)$$

Beim Einsetzen dieser Beziehung in die Bedingungsgleichung (2.26) ergibt sich:

$$e^{-i\mathfrak{k}\mathfrak{m}-i\mathfrak{K}\mathfrak{m}} = 1 \quad (2.28)$$

also $\mathfrak{K} = -\mathfrak{k}$ (+ Vektor desjenigen Gitters, das zu „$\mathfrak{m}$" reziprok ist).

Zusammenfassend können wir feststellen:

1. Ist uns ein Funktionensystem vorgegeben, in dem

a) alle durch Translation auseinander hervorgehenden Funktionen $V_{\mathfrak{L},(\mathfrak{N}),j}$ enthalten sind und

b) in dem alle Funktionen voneinander linear unabhängig sind, so hat die Entwicklung der allgemeinen Lösung (2.2) nach diesen Funktionen die Gestalt (2.17).

2. Sind die Funktionen des Systems hingegen für $\mathfrak{L} = \mathfrak{a}, \ldots, \mathfrak{m}$ voneinander linear unabhängig, gilt jedoch für $V_{\mathfrak{m}+\mathfrak{a},\ldots}$:

$$V_{\mathfrak{m}+\mathfrak{a},\ldots} = e^{i\mathfrak{k}\mathfrak{m}} V_{\mathfrak{a},\ldots},$$

[19] FRÖHLICH, H.: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **223**, 296 (1954).

so hat die „richtige" Linearkombination ebenfalls die Form (2.17), wobei aber die Summation über $\mathfrak{L}$ nur von $\mathfrak{a}$ bis $\mathfrak{m}$ geht und $\tilde{\chi}$ und $\mathfrak{K}$ noch zusätzlich die Bedingung (2.26) erfüllen müssen.

Für Spezialfälle der Regel (2.17) erhalten wir aus der Literatur bekannte Ergebnisse. Für ein Elektron im ruhenden Gitter ergibt sich die von BLOCH[20] benutzte Näherungsdarstellung der BLOCH-Welle $e^{i\mathfrak{k}\mathfrak{r}}\, u_{\mathfrak{k}}(\mathfrak{r})$ mit Hilfe von Atomfunktionen, für das Defektelektron im ruhenden Gitter eine entsprechende „Klappwellendarstellung". In beiden Fällen ist die „Gitterfunktion" $\tilde{\chi}$ einfach eine von $\mathfrak{L}$ unabhängige Konstante.

Für *ein* Elektron im *schwingenden* Gitter erhalten wir das von HÖHLER[21] und TJABLIKOV[22] hergeleitete Aufbaugesetz.

c) **Spezielle Folgerungen.** Die Form der Linearkombination erlaubt nun die Beantwortung der Frage, in welcher Weise die Gitterdeformation die Elektronenbewegung begleitet. Dazu denken wir uns als System der Funktionen $V_{\mathfrak{L},(\mathfrak{N}),j}$ eines, das erstens vollständig sein soll, weil wir dann sicher sind, daß wir in (2.17) die exakte Lösung vor uns haben, dessen Funktionen zweitens aufeinander orthogonal sein sollen, wodurch die vollständige Unterscheidung der Zustände gewährleistet wird, und dessen Funktionen drittens die Lokalisation der Elektronen in der Umgebung der einzelnen Gitterpunkte beschreiben. Das bekannteste derartige Funktionensystem ist das von Einteilchendeterminanten, die aus WANNIER-Funktionen aufgebaut sind. Für einen prinzipiellen Einblick wird es dabei genügen, die WANNIER-Funktionen lediglich aus einem Energieband zu entnehmen, da auch bei Wechselwirkung der Elektronen mit den Gitterschwingungen Band-Band-Übergänge nur schwach angeregt werden.

Das Funktionensystem lautet also:

$$V_{\mathfrak{L},(\mathfrak{N}),j} = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} a(\mathfrak{r}_1 - \mathfrak{l}_1) & a(\mathfrak{r}_1 - \mathfrak{l}_2) & \dots & a(\mathfrak{r}_1 - \mathfrak{l}_n) \\ \mathfrak{r}_2 & & & \\ \vdots & & & \\ \mathfrak{r}_n & & & \end{vmatrix} . \tag{2.29}$$

Die angegebene Determinante beschreibt darin die Lokalisation der Elektronen an den Gitterpunkten $\mathfrak{l}_i$, wobei wir unter $\mathfrak{L}$ die Schwerpunktskoordinate $\frac{1}{n}\sum \mathfrak{l}_i$ verstehen können, während $\mathfrak{N}$ die innere Konfiguration des Systems beschreibt. Der Index j bei $V_{\mathfrak{L},(\mathfrak{N}),j}$ wird hier nicht aus-

[20] BLOCH, F.: Z. Physik **52**, 555 (1928).

[21] HÖHLER, G.: Z. Physik **140**, 192 (1955). Das Aufbaugesetz ist hierin auf den Kontinuumsfall [d.h. Invarianz des HAMILTON-Operators gegenüber der infinitesimalen Substitution (1.2)] beschränkt.

[22] TJABLIKOV, S.V.: Z. exp. theor. Phys. **23**, 381 (1952); **25**, 688 (1953).

genützt, weshalb wir ihn hier fortlassen können. Sehen wir uns nun die Lösungsform (2.17) an! In ihr ist mit jeder lokalisierten Elektronenfunktion (2.29) und damit auch mit jeder Ladungsverteilung V^*V jeweils eine ganz bestimmte Gitterkonfiguration verbunden, die durch $\tilde{\chi}_{(\mathfrak{N}),j}$ beschrieben wird. Betrachten wir nun nur diejenigen $\tilde{\chi}$, die sich bei festgehaltenen Relativkoordinaten $(\mathfrak{N})$ nur durch eine verschiedene Schwerpunktskoordinate unterscheiden, so sehen wir, daß die Funktionsform von $\tilde{\chi}$ völlig unverändert bleibt und χ lediglich in seinen Argumenten b_λ^+ eine Phasendrehung $e^{-i w_\lambda \delta \mathfrak{L}}$ erfährt. Dies bedeutet aber, daß die kollektive Elektronenbewegung durch das Gitter von einer der Form nach *völlig unveränderten Gitterkonfiguration begleitet wird.* Halten wir hingegen $\mathfrak{L}$ fest und verändern die relative Lage der Elektronen zueinander, so wird sich im allgemeinen auch die Gestalt von $\tilde{\chi}$ ändern. Diese verschiedenen Gitterkonfigurationen haben natürlich im allgemeinen eine verschiedene Potentialänderung (gegenüber dem Potential des ruhenden Gitters) zur Folge, so daß viele der Einzelglieder in (2.17) energetisch nicht gleichberechtigt sind. Es ist daher in der Regel zu erwarten, daß die $\tilde{\chi}$ auch betragsmäßig (d.h. dem Werte von $\langle \tilde{\chi}^+ \tilde{\chi} \rangle$ nach) voneinander verschieden sind. Dies bringt die Tatsache zum Ausdruck, daß neben der bereits vorhandenen direkten Wechselwirkung zwischen den Elektronen auch noch über die Wechselwirkung der Elektronen mit den Gitterschwingungen eine Wechselwirkung zwischen den Elektronen selbst geschaffen werden kann. Welche Elektronenanordnungen dabei bevorzugt werden und in welchem Maße, können natürlich erst eingehende Modellrechnungen zeigen. Eine wichtige Aufgabe wird es daher sein, ein Modell für diese Wechselwirkungseffekte zu behandeln. Damit werden wir uns im folgenden Abschnitt befassen, wobei sich das Problem des Exzitons, das auch schon für sich allein ein sehr aktuelles Interesse besitzt, als sehr geeignet erweist. Noch eine weitere aus unserer allgemeinen Lösungsform (2.2) direkt hervorgehende Aussage[23] können wir an der Funktionsform (2.17) bestätigen: Bilden wir nämlich für irgendeine in der Linearkombination (2.17) auftretende Funktion $V_{\mathfrak{L},(\mathfrak{N}),j}$ den Ausdruck für die Wahrscheinlichkeit, daß diese Funktion V realisiert ist, bilden also

$$\langle \tilde{\chi}^+_{(\mathfrak{N}),j} (b_1^+ e^{-i w_1 \mathfrak{L}}, \ldots) \tilde{\chi}_{(\mathfrak{N}),j} (b_1^+ e^{-i w_1 \mathfrak{L}}, \ldots) \rangle,$$

so ist dieser Ausdruck seinem Werte nach völlig unabhängig von $\mathfrak{L}$. Irgendeine beliebige herausgegriffene Elektronenkonfiguration finden wir also im gesamten Gitter überall mit der gleichen Wahrscheinlichkeit, woraus wiederum folgt, daß es in Strenge keine selbstlokalisierten Elektronenzustände gibt.

---

[23] HAKEN, H.: Z. Naturforsch. **10a**, 253 (1955).

B. Anwendungen auf Probleme der Halbleiterelektronik polarer Medien

§ 3. Das Polaron

Das Problem des Überschußelektrons im schwingenden Gitter ist von einer Reihe von Autoren bereits nach methodisch verschiedenen Ansätzen bearbeitet worden. Unsere folgenden Betrachtungen sollen nur zeigen, wie einige wichtige, in solchen Ansätzen verwendete Lösungsformen aus der Lösungsform (2.17) unter Benutzung sehr anschaulicher Gesichtspunkte folgen. Für ein eingehenderes Studium der Lösungsansätze verweisen wir auf die zusammenfassenden Berichte von PEKAR[24], FRÖHLICH[25] und HAKEN[26], in denen sich auch die Herleitung der folgenden Grundgleichung des Polaronenproblems befindet:

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2m^*}\Delta_{\mathfrak{r}} + \hbar\omega\sum b_{\mathfrak{w}}^+ b_{\mathfrak{w}} - i\hbar\omega\left(\frac{4\pi\alpha}{uV}\right)^{\frac{1}{2}} \times \right. \\ \left. \times \sum_{\mathfrak{w}} \frac{1}{w}\left(b_{\mathfrak{w}}\, e^{i\mathfrak{w}\mathfrak{r}} - b_{\mathfrak{w}}^+ e^{-i\mathfrak{w}\mathfrak{r}}\right)\right\}\psi = E\,\psi. \tag{3.1}$$

In dieser Gleichung, die die Wechselwirkung eines Elektrons (Überschußelektrons) mit dem Feld der longitudinalen Polarisationsschwingungen beschreibt, bedeuten $\mathfrak{r}$ die Koordinate des Elektrons und die $b_{\mathfrak{w}}^+$, $b_{\mathfrak{w}}$ die Erzeugungs- bzw. Vernichtungsoperatoren für Polarisationsquanten der Welle mit dem Ausbreitungsvektor $\mathfrak{w}$. Die Konstanten haben die folgende Bedeutung:

m^* = scheinbare Masse des Elektrons im ruhenden Gitter. Durch die Einführung dieser scheinbaren Masse denken wir uns den Einfluß des streng periodischen Potentialfeldes des ruhenden Gitters vollständig erfaßt.

ω = longitudinale Reststrahlfrequenz, mit der transversalen ω_r verbunden durch $\omega = \sqrt{\varepsilon/\varepsilon_\infty}\cdot\omega_r$.

ε = statische Dielektrizitätskonstante.

$\sqrt{\varepsilon_\infty}$ = Brechungsindex im optischen Gebiet vor dem Einsetzen der Ultraviolettabsorption.

$u^{-1} = (2m^*\omega/\hbar)^{-\frac{1}{2}}$ (Länge der Größenordnung 10^{-7} cm).

$\alpha = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon}\right)\frac{e^2 u}{\hbar\omega}$ dimensionslose Konstante, für Kopplungsstärke maßgebend.

Für die Wellenfunktion bietet sich gemäß Regel (2.17) der Ansatz

$$\psi = \int \varphi(\mathfrak{r}-\mathfrak{r}')\, e^{i\mathfrak{k}\mathfrak{r}'}\, \chi(b_1^+ e^{-i\mathfrak{w}_1\mathfrak{r}'}, \ldots, b_N^+ e^{-i\mathfrak{w}_N\mathfrak{r}'})\, d\mathfrak{r}' \tag{3.2}$$

[24] PEKAR, S. J.: Fortschr. Phys. **1**, 367 (1954).

[25] FRÖHLICH, H.: Adv. Physics **3**, 325 (1954).

[26] HAKEN, H.: Halbleiterprobleme, Bd. II, herausgeg. von W. SCHOTTKY, S. 1. Braunschweig: Vieweg 1955.

dar, der, wenn die $\varphi(\mathfrak{r}-\mathfrak{r}')$ ein vollständiges System bilden und χ noch frei wählbar ist, völlig allgemein ist*. Indessen besteht die Aufgabe darin, für φ und χ dem physikalischen Sachverhalt von vornherein angepaßte und auch mathematisch leicht zu handhabende Näherungsansätze zu finden. Einen Zugang zu einer solchen Funktionenklasse eröffnet uns die anschaulich Vorstellung, daß das Elektron auf seiner Bahn durch das Gitter die Ionen aus ihren Gleichgewichtslagen verschiebt, so daß die Ionen und damit auch die Polarisation, die wir in Gl. (3.1) zur Beschreibung der Wechselwirkung Elektron—Gitter verwenden, um neue Ruhelagen oszillieren. Dies bedeutet dann weiter, daß die Oszillatoren, die bei der Zerlegung der Polarisation nach ebenen Wellen auftreten und die durch $b_{\mathfrak{w}}^{+}$, $b_{\mathfrak{w}}$ in Gl. (3.1) beschrieben werden, nun ebenfalls um neue Gleichgewichtslagen $b_{\mathfrak{w}}^{0*}$, $b_{\mathfrak{w}}^{0}$ schwingen. Wir werden daher für χ eine Funktion ansetzen, die diese Nullpunktsverschiebung der Oszillatoren beschreibt. Wie sich zeigen läßt, hat diese Funktion die Form[27]:

$$\left.\begin{aligned} &\chi = e^{\sum_{\mathfrak{w}} b_{\mathfrak{w}}^{+} b_{\mathfrak{w}}^{0} - b_{\mathfrak{w}} b_{\mathfrak{w}}^{0*}} \Phi_0, \\ &\Phi_0\text{: Grundzustand der Gitterschwingung mit } b_{\mathfrak{w}} \Phi_0 = 0. \end{aligned}\right\} \tag{3.3}$$

Die Funktion χ ist bereits normiert.

Nach unserer allgemeinen Regel erhalten wir damit für den Gesamtansatz**, ***:

$$\psi(\mathfrak{r}, b^{+}) = \int \varphi(\mathfrak{r}-\mathfrak{r}')\, e^{i\mathfrak{k}\mathfrak{r}'}\, e^{\sum_{\mathfrak{w}} b_{\mathfrak{w}}^{+} b_{\mathfrak{w}}^{0} e^{-i\mathfrak{w}\mathfrak{r}} - b_{\mathfrak{w}} b_{\mathfrak{w}}^{0*} e^{i\mathfrak{w}\mathfrak{r}}}\, \Phi_0\, d\mathfrak{r}'. \tag{3.4}$$

* Beispielsweise ist jedes System $\varphi(\mathfrak{r}-\mathfrak{r}')$ mit

$$\varphi(\mathfrak{r}) = \int e^{i\mathfrak{k}\mathfrak{r}}\, c_{\mathfrak{k}}\, d\mathfrak{k} \quad \text{mit} \quad c_{\mathfrak{k}} \neq 0$$

vollständig: Aus den verschobenen Wellenpaketen $\varphi(\mathfrak{r}-\mathfrak{r}')$ läßt sich nämlich durch Multiplikation mit $e^{i\mathfrak{k}_0\mathfrak{r}}$ und nachfolgender Integration über $\mathfrak{r}'$ die ebene Welle gewinnen:

$$(2\pi)^3 c_{\mathfrak{k}_0} e^{i\mathfrak{k}_0\mathfrak{r}} = \int \varphi(\mathfrak{r}-\mathfrak{r}')\, e^{i\mathfrak{k}_0\mathfrak{r}'}\, d\mathfrak{r}'.$$

Das System dieser Wellen ist aber vollständig.

** Auf Grund mathematischer Überlegungen kam HÖHLER, l. c.[27], zu der noch allgemeineren Funktionenklasse:

$$\psi(\mathfrak{r}, b^{+}) = e^{i(\mathfrak{k} - \sum_{\mathfrak{w}} \mathfrak{w} b_{\mathfrak{w}}^{+} b_{\mathfrak{w}})\mathfrak{r}} \int G(\mathfrak{r}')\, e^{\sum F(\mathfrak{w},\mathfrak{r}) b_{\mathfrak{w}}^{+}}\, \Phi_0\, d\mathfrak{r}'.$$

Wie wir an anderer Stelle (Arbeitstagung Oberwolfach, 1955) zeigten, ist dieses dann schon der allgemeinste Ansatz überhaupt. Für unsere jetzigen Zwecke genügt es jedoch vollauf, die obige Funktionenklasse zu betrachten. Eine mit (3.4) äquivalente Funktionsform findet sich auch bei S. V. TJABLIKOV.

*** Wir müssen dabei im Auge behalten, daß dieser Ansatz mit Hilfe verschobener Oszillatoren im allgemeinen nur eine (wenn auch schon recht gute) Näherung darstellen wird, da die Oszillatoren durch die Wechselwirkung mit dem Elektron auch ihre Frequenz ändern können und noch Anharmonizitäten möglich sind.

[27] Siehe z. B. LEE, T., F. LOW u. D. PINES: Phys. Rev. **90**, 197 (1953). — HÖHLER, G.: Z. Physik **140**, 192 (1955).

In ihm sind $\varphi(\mathfrak{r})$ wie auch die Größe der Verschiebungen $b_{\mathfrak{w}}^0$, $b_{\mathfrak{w}}^{0*}$ noch frei wählbar und können etwa nach dem Variationsprinzip bestimmt werden.

In Spezialfällen erhalten wir für (3.4) aus der Literatur bekannte Ergebnisse:

Wählen wir $\varphi(\mathfrak{r}-\mathfrak{r}')$ als δ-Funktion, so bekommen wir den Funktionsansatz von LEE, LOW und PINES[28]:

$$\psi(\mathfrak{r}, b^+) = e^{i\mathfrak{k}\mathfrak{r}}\, e^{\sum_{\mathfrak{w}} b_{\mathfrak{w}}^0 b_{\mathfrak{w}}^+ e^{-i\mathfrak{w}\mathfrak{r}} - b_{\mathfrak{w}} b_{\mathfrak{w}}^{0*} e^{i\mathfrak{w}\mathfrak{r}}}\, \Phi_0. \tag{3.5}$$

Benutzen wir nun die Beziehungen[29]

$$\left.\begin{aligned} e^{\sum b_{\mathfrak{w}}^0 b_{\mathfrak{w}}^+ - b_{\mathfrak{w}}^{0*} b_{\mathfrak{w}}}\, \Phi_0 &= e^{-\frac{1}{2}\sum |b_{\mathfrak{w}}^0|^2}\, e^{\sum b_{\mathfrak{w}}^0 b_{\mathfrak{w}}^+}\, e^{-\sum b_{\mathfrak{w}}^{0*} b_{\mathfrak{w}}}\, \Phi_0 \\ &= e^{-\frac{1}{2}\sum |b_{\mathfrak{w}}^0|^2}\, e^{\sum b_{\mathfrak{w}}^0 b_{\mathfrak{w}}^+}\, \Phi_0 \end{aligned}\right\} \tag{3.6}$$

und denken wir uns dann die Exponentialfunktion in (3.6) für jeden Summanden im Exponenten entwickelt, so bleibt der Ansatz von GURARI[30] bzw. TJABLIKOV[31] stehen:

$$\psi(\mathfrak{r}, b^+) = e^{i\mathfrak{k}\mathfrak{r}}\, \tilde{N} \prod_{\mathfrak{w}} (1 + b_{\mathfrak{w}}^0 b_{\mathfrak{w}}^+ e^{-i\mathfrak{w}\mathfrak{r}})\, \Phi_0. \tag{3.7}$$

Multiplizieren wir schließlich das Produkt aus und behalten nur die in $b_{\mathfrak{w}}^+$ linearen Glieder bei, so erhalten wir den Ansatz von FRÖHLICH, PELZER und ZIENAU[32]:

$$\psi(\mathfrak{r}, b^+) = e^{i\mathfrak{k}\mathfrak{r}}\, \hat{N} \Big(1 + \sum_{\mathfrak{w}} b_{\mathfrak{w}}^0 b_{\mathfrak{w}}^+ e^{-i\mathfrak{w}\mathfrak{r}}\Big)\, \Phi_0. \tag{3.8}*$$

In diesen Ansätzen, die sich bei schwacher bis mittelstarker Kopplung ($\alpha \leq 6$) als recht brauchbar erwiesen haben, wirkt das die Polarisation erzeugende Elektron wie ein punktförmiges Teilchen. Hingegen werden wir auch Fälle erwarten müssen, in denen das Elektron mehr als verschmierte Ladung wirkt. Dies ist sicher dann der Fall, wenn die Elektronenbewegung schnell gegenüber der Ionenbewegung erfolgt, was bei dem bekannten, von PEKAR[33] eingehend untersuchten Fall starker Kopplung vorliegt. Allerdings betrachtete PEKAR nicht einen Ansatz der Form (3.2) bzw. (3.3), sondern wählte ψ in Form des

* Dabei sind allerdings noch die „Verschiebungen $b_{\mathfrak{w}}^0$" anders als vorher zu wählen.

[28] Siehe Fußnote 27 auf S. 540.

[29] Siehe hierzu FEYNMAN, R.P.: Phys. Rev. **84**, 108 (1951).

[30] GURARI, M.: Phil. Mag. **44**, 329 (1953).

[31] TJABLIKOV, S.V.: Z. exp. theor. Phys. **23**, 381 (1952); **25**, 688 (1953).

[32] FRÖHLICH, H., H. PELZER u. S. ZIENAU: Phil. Mag. **41**, 221 (1951).

[33] Siehe Fußnote 24 auf S. 539.

Produktes $\varphi(\mathfrak{r}) \cdot \chi$ (Gitter). Bei diesem Produktansatz ergeben sich als energetisch tiefste Zustände solche, bei denen das Elektron nur in einem begrenzten Raumbereich anzutreffen ist. Dies entspricht der Vorstellung des „selbstlokalisierten Elektrons", dessen Ladungsverteilung die Ionenverschiebung bestimmt und selbst wieder durch diese Ionenverschiebung festgelegt ist. φ und χ selbst bestimmen sich aus dem üblichen Variationsprinzip, wobei sich χ, wie zu erwarten ist, in der Form (3.3) ergibt, während $\varphi(\mathfrak{r})$ etwa als wasserstoffähnliche Funktion angesetzt werden kann. Der nun noch notwendige Aufbau der Lösungsform (3.2) aus diesen Produktfunktionen ergibt nach HÖHLER[34] bei starker Kopplung (geringe Überlappung der Produktwellenfunktion!) keine wesentliche Verbesserung, bei schwacher Kopplung (starke Überlappung!) hingegen eine wesentliche Verbesserung gegenüber dem Produktansatz von PEKAR.

*§ 4. Das Exziton**

Während das Verhalten eines Überschußelektrons im schwingenden polaren Kristall, wie eben erwähnt, bereits von mehreren Autoren eingehend untersucht wurde, hat das Problem des Exzitons in einem solchen Medium, von einem ersten, bemerkenswerten Vorstoß von H. J. G. MEYER[35], ** abgesehen, noch keine Behandlung erfahren. Dabei ist aber die Kenntnis der Exzitonenzustände, bei denen bekanntlich ein Überschußelektron auf einer wasserstoffähnlichen Bahn ein Defektelektron umkreist, wesentlich für die Berechnung der optischen Übergangswahrscheinlichkeit[36] zwischen diesem Zustand und dem Grundzustand des

* Vorgetragen auf dem *Colloque International sur la Luminescence des Corps Cristallins Anorganiques*, Paris, Mai 1956.

** Inzwischen wurde mir noch eine Arbeit von DYKMAN, I. M., und S. J. PEKAR [Dokl. Akad. Nauk USSR. **83**, 825 (1952)] bekannt, die den Exzitonengrundzustand nach der PEKARschen Produktansatzmethode behandelt. Je nach der Größe der scheinbaren Massen von Elektron und Loch erhalten die Autoren entweder „polarisierende" oder „nichtpolarisierende" Exzitonenzustände. Gegenüber den „polarisierenden" Exzitonenzuständen, die einen Gitterpunkt auszeichnen, besteht das Bedenken, daß es in Translationsgittern in Strenge keine selbstlokalisierten Elektronenzustände gibt. Gegenüber den „nichtpolarisierenden" Exzitonenzuständen, die die richtige Translationssymmetrie besitzen, liefert unser Lösungsansatz (s. § 5) einen tieferen Energie-Erwartungswert.

[34] Siehe Fußnote 27 auf S. 540. Siehe hierzu auch Fußnote 31 auf S. 541.

[35] MEYER, H. J. G.: Physica, Haag **22**, 109 (1956). Herrn Dr. MEYER bin ich für die Überlassung eines Vorabdruckes sehr zu Dank verpflichtet.

[36] Absorptionsspektren und neuerdings auch Emissionsspektren im Festkörper, die optischen Exzitonenübergänge zugeordnet werden können, wurden bei den Alkalihalogeniden von R. HILSCH und R. W. POHL [Z. Physik **59**, 812 (1930)] sowie H. FESEFELDT [Z. Physik **64**, 623 (1930)] und bei weiteren Stoffgruppen von E. F. GROSS und Mitarbeitern [Dokl. Akad. Nauk USSR. **84**, 471 (1952) und nachfolgende Arbeiten] und von S. NIKITINE und Mitarbeitern (Zahlreiche Noten in Comptes rend. des seances de l'Academie des Sciences, Paris, 1953 und folgende Jahre) aufgefunden und eingehend untersucht.

Kristalls, wie auch dieser von FRENKEL[37] eingeführte Begriff es erst verständlich macht, wie im Gitter mit Hilfe der Elektronen ein Energietransport ohne gleichzeitigen Ladungstransport erfolgen kann. Die dann hier sofort auftretende Frage, wie weit ein solches Exziton im Gitter fliegen kann, bevor es durch Zusammenstöße mit den Gitterschwingungen zerfällt (rekombiniert), setzt ebenfalls wieder die Kenntnis der tiefsten Exzitonenzustände voraus.

Um die folgenden Rechnungen möglichst durchsichtig zu halten, gehen wir von einer Gleichung für das Exziton aus, die hinsichtlich des Überschußelektrons, der Polarisationsschwingungen und ihrer Wechselwirkung die gleiche Gestalt wie die Polaronengleichung (3.1) hat. Außerdem beschreiben wir darin das Defektelektron, das bekanntlich ein ziemlich verwickeltes Mehrelektronensystem repräsentiert, gleich von Anfang an in der bekannten HEISENBERGschen Näherung als ein Teilchen mit der positiven scheinbaren Masse m_2 und der positiven Ladung $|e|$. Im Wechselwirkungsglied Defektelektron—Polarisationsschwingungen, das wir im übrigen genauso wie das für das Elektron ansetzen, kehren wir dementsprechend das Ladungsvorzeichen um. Die direkte Wechselwirkungsenergie, die das Elektron und das Defektelektron im ruhenden Gitter haben würden, erfassen wir schließlich durch das abstandsabhängige Glied $W(r_{12})$. Unsere Ausgangsgleichung lautet also:

$$\left.\begin{aligned}\Big\{-\frac{\hbar^2}{2m_1}\Delta_1-\frac{\hbar^2}{2m_2}\Delta_2+W(r_{12})+\hbar\omega\sum b_{\mathfrak{w}}^+ b_{\mathfrak{w}}-\\ -i\hbar\omega\left(\frac{4\pi\alpha}{uV}\right)^{\frac{1}{2}}\sum\frac{1}{w}\left(b_{\mathfrak{w}}(e^{i\mathfrak{w}\mathfrak{r}_1}-e^{i\mathfrak{w}\mathfrak{r}_2})-\right.\\ \left.-b_{\mathfrak{w}}^+(e^{-i\mathfrak{w}\mathfrak{r}_1}-e^{-i\mathfrak{w}\mathfrak{r}_2})\right)\Big\}\psi=E\psi.\end{aligned}\right\}\qquad(4.1)^*$$

Neben dieser Gleichungsform werden wir bei einem Teil der folgenden Rechnungen noch eine zweite Form benutzen, in der auf Relativ- und Schwerpunktskoordinaten transformiert ist:

$$\left.\begin{aligned}\Big(-\frac{\hbar^2}{2M}\Delta_{\mathfrak{R}}-\frac{\hbar^2}{2M'}\Delta_{\mathfrak{y}}+W(\mathfrak{y})+\sum_{\mathfrak{w}}\big(b_{\mathfrak{w}}V_{\mathfrak{w}}(\mathfrak{y})\,e^{i\mathfrak{w}\mathfrak{R}}+\\ +b_{\mathfrak{w}}^+V_{\mathfrak{w}}^*(\mathfrak{y})\,e^{-i\mathfrak{w}\mathfrak{R}}\big)+\hbar\omega\sum b_{\mathfrak{w}}^+b_{\mathfrak{w}}\Big)\psi=E\psi\end{aligned}\right\}\qquad(4.2)^*$$

---

* MEYER legt seiner Untersuchung eine etwas allgemeinere Gleichung als (4.1) zugrunde, in der die Gitterperiodizität explizit berücksichtigt ist, und geht erst am Schluß zu der Kontinuumsnäherung über. Er erhält dann eine ähnliche Gleichung wie (4.2), die sich jedoch infolge seines speziellen Verfahrens zur Elimination der „inneren" Bewegung des Exzitons von (4.2) besonders noch im Kopplungsglied $V_{\mathfrak{w}}(\mathfrak{y})$ unterscheidet.

[37] FRENKEL, J.: Phys. Rev. **37**, 17, 1276 (1931). — Phys. Z. Sowjet. **9**, 158 (1936).

mit

$$M = m_1 + m_2, \qquad \frac{1}{M'} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$$

$$\mathfrak{R} = \mu_1 \mathfrak{r}_1 + \mu_2 \mathfrak{r}_2; \qquad \mu_i = \frac{m_i}{M}$$

$$\mathfrak{Y} = \mathfrak{r}_1 - \mathfrak{r}_2$$

und mit der Abkürzung:

$$V_{\mathfrak{w}}(\mathfrak{Y}) = -i\hbar\omega \left(\frac{4\pi\alpha}{uV}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{w} \left(e^{i\mathfrak{w}\mu_2\mathfrak{Y}} - e^{-i\mathfrak{w}\mu_1\mathfrak{Y}}\right).$$

Einen ersten Hinweis für das Verhalten und besonders für die effektive gegenseitige Wechselwirkung der beiden Teilchen in dem betrachteten polaren Medium („Dielektrikum") liefert uns die gewöhnliche, klassische Elektrodynamik. Nach ihr wird das COULOMB-Potential zwischen Ladungen, das im Vakuum $-\frac{e^2}{r_{12}}$ lautet, im Dielektrikum auf $-\frac{e^2}{\varepsilon r_{12}}$ abgeschwächt. Aus Überlegungen, die insbesondere zur Aufstellung der Polaronengleichung (3.1) führten, ist ferner bekannt, daß dieser Abschwächungseffekt zum einen auf der (praktisch trägheitslos erfolgenden) Polarisation der Hüllenelektronen beruht, was für sich alleine auf das Gesetz $-\frac{e^2}{\varepsilon_\infty r_{12}}$ führen würde, zum anderen aber von der Verschiebung der Ionen, also von der hier betrachteten Gitterpolarisation herrührt. Das gesamte abgeschirmte COULOMB-Feld $-\frac{e^2}{\varepsilon r_{12}}$ setzt sich demnach aus $-\frac{e^2}{\varepsilon_\infty r_{12}}$ und $\left(\frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon}\right)\frac{e^2}{r_{12}}$ zusammen, woraus man wegen $\left(\frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon}\right) > 0$ sofort entnimmt, daß die Gitterpolarisation eine weitere Abschwächung bewirkt. Im folgenden brauchen wir uns um die Abschwächung der Anziehung der Teilchen infolge der Hüllenpolarisation nicht weiter zu kümmern, da diese schon im ruhenden Gitter auftritt und daher schon im Gliede $W(r_{12})$ erfaßt sein muß. Grundlegend für unsere folgenden Betrachtungen ist hingegen die Abschwächung der COULOMB-Wechselwirkung infolge der Gitterpolarisation, ein Effekt, den wir bei der nun folgenden quantentheoretischen Rechnung qualitativ, und in geeigneten Grenzfällen auch quantitativ erwarten werden.

Um zur Durchführung dieser quantentheoretischen Rechnungen einen geeigneten Ansatz für die Wellenfunktion zu finden, greifen wir auf die Regel (2.17) zurück und denken uns (in Erweiterung unserer Überlegungen beim Polaron) für das Funktionensystem der $V_{\mathfrak{L},(\mathfrak{N}),j}$ (s. S. 532) den einfachen Produktansatz $\varphi_1(\mathfrak{r}_1 - \mathfrak{r}_1')\,\varphi_2(\mathfrak{r}_2 - \mathfrak{r}_2')$ vorgegeben. Im Hinblick auf die folgenden Rechnungen ist es zweckmäßig, unter $\mathfrak{r}_1'$ und $\mathfrak{r}_2'$ gleich die Lokalisationsmittelpunkte von Elektron bzw. Defektelektron zu verstehen, für $\mathfrak{L}$, das nach S. 532 irgendeinen durch die

Elektronenverteilung ausgezeichneten Gitterpunkt bezeichnen sollte, die formale Schwerpunktskoordinate $\mathfrak{R}' = \mu_1 \mathfrak{r}_1' + \mu_2 \mathfrak{r}_2'$ zu wählen, und schließlich für die Abstandskoordinate $\mathfrak{Y} = \mathfrak{r}_1' - \mathfrak{r}_2'$ einzusetzen. Wir erhalten dann nach Regel (2.17) für ψ den Ausdruck

$$\left.\begin{aligned} \psi = \int_{\mathfrak{r}_1'}\int_{\mathfrak{r}_2'} \varphi_1(\mathfrak{r}_1 - \mathfrak{r}_1')\, \varphi_2(\mathfrak{r}_2 - \mathfrak{r}_2')\, e^{i\mathfrak{K}\mathfrak{R}'}\, \chi_{\mathfrak{Y}'}(b_1^+ e^{-i\mathfrak{w}_1\mathfrak{R}'}, \ldots)\, d\mathfrak{r}_1'\, d\mathfrak{r}_2' \\ \text{mit} \quad \mathfrak{R}' = \mu_1 \mathfrak{r}' + \mu_2 \mathfrak{r}_2', \quad \mathfrak{Y}' = \mathfrak{r}_1 - \mathfrak{r}_2, \end{aligned}\right\} \tag{4.3}$$

der, wenn φ_1 und φ_2 ein vollständiges Funktionensystem bilden und χ noch frei wählbar ist, die gesuchte Wellenfunktion exakt darzustellen vermag. In diesem Ansatz hat die Funktion χ zwei Aufgaben zu erfüllen. Einmal soll sie — genau wie bei einem Elektron — die begleitende Gitterdeformation beschreiben. Zweitens muß sie nun aber auch dafür Sorge tragen, daß die durch die Wechselwirkung zwischen den Teilchen hervorgerufene Korrelation der Lokalisationsmittelpunkte $\mathfrak{r}_1'$ und $\mathfrak{r}_2'$ richtig wiedergegeben wird. Zur Erfüllung dieser beiden Aufgaben setzen wir χ als Produkt $U\tilde{\chi}$ an, wobei $\tilde{\chi}$ die Gitterkonfiguration und U die Korrelation von $\mathfrak{r}_1'$ und $\mathfrak{r}_2'$ beschreiben sollen. Bei der Aufstellung von $\tilde{\chi}$ werden wir genau wie beim Polaronenproblem schließen, daß Elektron und Defektelektron näherungsweise von solchen Gitterkonfigurationen begleitet sind, die sich durch verschobene Oszillatoren mit der Wellenfunktion (3.3) darstellen lassen. Die Verrückungen der Oszillatoren aus ihren Ruhelagen wird natürlich von den Lokalisationsmittelpunkten $\mathfrak{r}_1'$ und $\mathfrak{r}_2'$ abhängen, weshalb wir für $b_{\mathfrak{w}}^0$ zunächst $b_{\mathfrak{w}}^0(\mathfrak{r}_1', \mathfrak{r}_2')$ schreiben müssen. Nach dem Gesetz (2.17) dürfen wir dafür auch spezieller $b_{\mathfrak{w}}^0(\mathfrak{r}_1' - \mathfrak{r}_2')\, e^{i\mathfrak{w}\mathfrak{R}'}$ schreiben. Die Wahrscheinlichkeit, die Teilchen in der Umgebung der Raumpunkte $\mathfrak{r}_1'$ und $\mathfrak{r}_2'$ anzutreffen, die gemäß (4.3) durch $\langle |\chi_{\mathfrak{Y}'}(b_1^+ e^{-i\mathfrak{w}_1\mathfrak{R}'}, \ldots)|^2 \rangle$ gegeben ist, reduziert sich hier, weil $\tilde{\chi}$ infolge seiner speziellen Form [siehe (3.3)] bereits für alle $\mathfrak{r}_1'$ und $\mathfrak{r}_2'$ normiert ist, auf $|U|^2$. Die gesamte Abstandsabhängigkeit ist also bereits in $U = U(\mathfrak{r}_1' - \mathfrak{r}_2')$ erfaßt. Unser Ansatz lautet also:

$$\left.\begin{aligned} \int_{\mathfrak{r}_1'}\int_{\mathfrak{r}_1'} \varphi_1(\mathfrak{r}_1 - \mathfrak{r}_1')\, \varphi_2(\mathfrak{r}_2 - \mathfrak{r}_2')\, U(\mathfrak{Y}')\, e^{i\mathfrak{K}\mathfrak{R}'} \times \\ \times e^{\sum b_{\mathfrak{w}}^0(\mathfrak{Y}') b_{\mathfrak{w}}^+ e^{i\mathfrak{w}\mathfrak{R}'} - b_{\mathfrak{w}}^{0*}(\mathfrak{Y}') b_{\mathfrak{w}} e^{i\mathfrak{w}\mathfrak{R}'}}\, \Phi_0\, d\mathfrak{r}_1'\, d\mathfrak{r}_2' \end{aligned}\right\} \tag{4.4}$$

mit

$$\mathfrak{Y}' = \mathfrak{r}_1' - \mathfrak{r}_2'$$

und

$$\mathfrak{R}' = \mu_1 \mathfrak{r}_1' + \mu_2 \mathfrak{r}_2'.$$

§ 5. Der Grundzustand des Exzitons bei schwacher bis mittlerer Kopplung

Aus dem Ansatz (4.4) heraus erhalten wir eine dem Falle schwacher bis mittelstarker Kopplung angepaßte Lösungsfunktion genauso wie beim Polaronenproblem. Dort hatten wir unter der Annahme, daß die

Gitterdeformation durch die momentane Lage des Elektrons bestimmt ist, in unserem Ansatz (3.4) die Funktion $\varphi(\mathfrak{r})$ zu einer δ-Funktion spezialisiert, wobei sich die bekannten, dem Falle schwacher bis mittlerer Kopplung angepaßten Näherungsansätze ergaben. Ganz analog werden wir hier annehmen, daß die Gitterdeformation durch die momentane Lage des Elektrons und Defektelektrons gegeben ist und dementsprechend in (4.4) ebenfalls $\varphi_i(\mathfrak{r}_i) = \delta(\mathfrak{r}_i)$ setzen. Wir erhalten dann als Ansatz:

$$\psi = e^{i\mathfrak{K}\mathfrak{R}}\, U(\mathfrak{Y})\, e^{\sum b_{\mathfrak{w}} f^*_{\mathfrak{w}}(\mathfrak{Y})\, e^{i\mathfrak{w}\mathfrak{R}} - b^+_{\mathfrak{w}} f_{\mathfrak{w}}(\mathfrak{Y})\, e^{-i\mathfrak{w}\mathfrak{R}}}\, \Phi_0. \tag{5.1}$$

Diese Lösungsform enthält zugleich (von gewissen Feinheiten abgesehen*) als Spezialfall den von MEYER zugrunde gelegten Lösungsansatz. Bei diesem wird angenommen, daß die Polarisation der Bewegung des Exzitons pauschal folgt, also nur von der Schwerpunktskoordinate, nicht aber von der Relativkoordinate abhängt.

Der Ansatz von MEYER hat also im Prinzip die Form:

$$e^{i\mathfrak{K}\mathfrak{R}}\, U(\mathfrak{Y})\, e^{\sum b_{\mathfrak{w}} f^*_{\mathfrak{w}}\, e^{i\mathfrak{w}\mathfrak{R}} - b^+_{\mathfrak{w}} f_{\mathfrak{w}}\, e^{-i\mathfrak{w}\mathfrak{R}}}\, \Phi_0. \tag{5.2}$$

Bei unseren folgenden Betrachtungen werden wir hingegen $f_{\mathfrak{w}}$ noch von der Relativkoordinate $\mathfrak{Y}$ abhängen lassen. Die Bestimmungsgleichungen für U und $f_{\mathfrak{w}}(\mathfrak{Y})$ gewinnen wir mit Hilfe des Variationsprinzips aus dem Energie-Erwartungswert, den wir als erstes zu berechnen haben. Im folgenden setzen wir $U(\mathfrak{Y})$ als normiert voraus und betrachten als Grundgebiet ein solches von der Länge 1. Da auch der restliche Faktor normiert ist, ist der Erwartungswert der Energie einfach durch

$$\langle \int \psi^* H \psi\, d\mathfrak{r}_1\, d\mathfrak{r}_2 \rangle \tag{5.3}$$

gegeben. Seine Berechnung, die im Anhang durchgeführt ist, ergibt:

$$\left.\begin{aligned}
&\int U^* U \left\{ \frac{\hbar^2 \mathfrak{K}^2}{2M} + \frac{\hbar^2}{2M} \Big(\sum |f_{\mathfrak{w}}|^2\, \mathfrak{w}\Big)^2 + \sum |f_{\mathfrak{w}}|^2 \Big(\frac{w^2 \hbar^2}{2M} - \frac{\hbar^2 \mathfrak{K}\, \mathfrak{w}}{M} \Big) \right\} d^3\mathfrak{Y} - \\
&- \frac{\hbar^2}{2M'} \Big[\int U^* \Delta_{\mathfrak{Y}} U\, d^3\mathfrak{Y} + 2 \int U^* \operatorname{grad} U \times \\
&\times \Big(\sum_{\mathfrak{w}} \frac{1}{2} (f^*_{\mathfrak{w}} \operatorname{grad} f_{\mathfrak{w}} - f_{\mathfrak{w}} \operatorname{grad} f^*_{\mathfrak{w}}) \Big) d^3\mathfrak{Y} + \int U^* U \times \\
&\times \Big(\sum_{\mathfrak{w}} f^*_{\mathfrak{w}} \Delta_{\mathfrak{Y}} f_{\mathfrak{w}} - \sum_{\mathfrak{w}} f^*_{\mathfrak{w}} \operatorname{grad} f_{\mathfrak{w}} \Big(\sum_{\mathfrak{w}'} f_{\mathfrak{w}'} \operatorname{grad} f^*_{\mathfrak{w}'} \Big) + \\
&+ \frac{1}{4} \sum_{\mathfrak{w}} \operatorname{grad} (f_{\mathfrak{w}} f^*_{\mathfrak{w}}) \sum_{\mathfrak{w}'} \operatorname{grad} (f_{\mathfrak{w}'} f^*_{\mathfrak{w}'}) - \frac{1}{2} \sum \Delta_{\mathfrak{Y}} (f_{\mathfrak{w}} f^*_{\mathfrak{w}}) \Big) d^3\mathfrak{Y} \Big] + \\
&+ \int U^* W U\, d^3\mathfrak{Y} + \int U^* U\, \hbar\omega \sum_{\mathfrak{w}} |f_{\mathfrak{w}}|^2\, d^3\mathfrak{Y} + \\
&+ \int U^* U \sum_{\mathfrak{w}} (f_{\mathfrak{w}} V_{\mathfrak{w}} + f^*_{\mathfrak{w}} V^*_{\mathfrak{w}})\, d^3\mathfrak{Y}.
\end{aligned}\right\} \tag{5.4}$$

* Vgl. Fußnote * auf S. 543.

Im folgenden interessieren wir uns ausschließlich für den Grundzustand des Exzitons. Hier ist $\mathfrak{K}=0$, außerdem dürfen wir für die Wellenfunktion einen s-artigen Charakter voraussetzen und annehmen, daß deshalb $\sum f_{\mathfrak{w}}^* \operatorname{grad} f_{\mathfrak{w}} - \sum f_{\mathfrak{w}} \operatorname{grad} f_{\mathfrak{w}}^*$ und $\sum |f_{\mathfrak{w}}|^2 \mathfrak{w}$ verschwinden. Der Energie-Erwartungswert vereinfacht sich dann zu:

$$\left.\begin{aligned} \overline{H} = \int U^* U \sum_{\mathfrak{w}} |f_{\mathfrak{w}}|^2 \frac{w^2 \hbar^2}{2\overline{M}} d^3\mathfrak{Y} - \frac{\hbar^2}{2M'} \int U^* \Delta_{\mathfrak{Y}} U d^3\mathfrak{Y} - \\ - \frac{\hbar^2}{2M'} \int U^* U \sum_{\mathfrak{w}} \left(f_{\mathfrak{w}}^* \Delta f_{\mathfrak{w}} - \frac{1}{2} \Delta |f_{\mathfrak{w}}|^2\right) d^3\mathfrak{Y} + \int U^* U W d^3\mathfrak{Y} + \\ + \int U^* U \hbar\omega \sum_{\mathfrak{w}} |f_{\mathfrak{w}}|^2 d^3\mathfrak{Y} + \int U^* U \sum_{\mathfrak{w}} (f_{\mathfrak{w}} V_{\mathfrak{w}} + f_{\mathfrak{w}}^* V_{\mathfrak{w}}^*) d^3\mathfrak{Y}. \end{aligned}\right\} \quad (5.5)$$

Die von $\Delta_{\mathfrak{Y}}$ herrührenden Glieder

$$\int U^* \Delta_{\mathfrak{Y}} U d^3\mathfrak{Y} + \int U^* U \sum_{\mathfrak{w}} \left(f_{\mathfrak{w}}^* \Delta f_{\mathfrak{w}} - \tfrac{1}{2} \Delta (f_{\mathfrak{w}}^* f_{\mathfrak{w}})\right) d^3\mathfrak{Y}. \quad (5.6)$$

können wir mit Hilfe partieller Integration und unter Beachtung von $\sum f_{\mathfrak{w}}^* \operatorname{grad} f_{\mathfrak{w}} = \frac{1}{2} \sum (f_{\mathfrak{w}}^* \Delta f_{\mathfrak{w}} + f_{\mathfrak{w}} \Delta f_{\mathfrak{w}}^*)$ auch in der Form

$$\int U^* \Delta_{\mathfrak{Y}} U d^3\mathfrak{Y} + \int U^* U \sum_{\mathfrak{w}} f_{\mathfrak{w}}^* \Delta_{\mathfrak{Y}} f_{\mathfrak{w}} d^3\mathfrak{Y} - \int \frac{1}{2} \sum_{\mathfrak{w}} f_{\mathfrak{w}}^* f_{\mathfrak{w}} \Delta_{\mathfrak{Y}} (U^* U) d^3\mathfrak{Y} \quad (5.7)$$

oder auch in der Form

$$\int U^* \Delta_{\mathfrak{Y}} U d^3\mathfrak{Y} + \int U^* U \tfrac{1}{2} \left(\sum_{\mathfrak{w}} f_{\mathfrak{w}} \Delta_{\mathfrak{Y}} f_{\mathfrak{w}}^* + f_{\mathfrak{w}}^* \Delta_{\mathfrak{Y}} f_{\mathfrak{w}} - \Delta |f_{\mathfrak{w}}|^2\right) d^3\mathfrak{Y} \quad (5.8)$$

schreiben.

Die Variation von $\overline{H}$ nach $f_{\mathfrak{w}}^*$ ergibt unter Benutzung von (5.7) und nach Division durch $U^* U$:

$$-\frac{\hbar^2}{2M'} \Delta_{\mathfrak{Y}} f_{\mathfrak{w}} + \left(\hbar\omega + \frac{w^2 \hbar^2}{2M} + \frac{\hbar^2}{2M'} \frac{1}{2} \frac{\Delta_{\mathfrak{Y}} (U^* U)}{U^* U}\right) f_{\mathfrak{w}} + V_{\mathfrak{w}}^* (\mathfrak{Y}) = 0 \quad (5.9)$$

und entsprechend folgt die zu (5.9) konjugiert komplexe Gleichung. Die Variation von $\overline{H}$ nach U ergibt andererseits unter Benutzung der Form (5.8) unmittelbar:

$$\left.\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2M'} \Delta_{\mathfrak{Y}} U + \Big\{ W(|\mathfrak{Y}|) - \frac{\hbar^2}{2M'} \frac{1}{2} \sum_{\mathfrak{w}} \left(f_{\mathfrak{w}} \Delta_{\mathfrak{Y}} f_{\mathfrak{w}}^* + f_{\mathfrak{w}}^* \Delta_{\mathfrak{Y}} f_{\mathfrak{w}} - \Delta |f_{\mathfrak{w}}|^2\right) + \\ + \sum_{\mathfrak{w}} |f_{\mathfrak{w}}|^2 \left(\hbar\omega + \frac{w^2 \hbar^2}{2M}\right) + \sum_{\mathfrak{w}} \left(f_{\mathfrak{w}} V_{\mathfrak{w}}(\mathfrak{Y}) + f_{\mathfrak{w}}^* V_{\mathfrak{w}}^* (\mathfrak{Y})\right) \Big\} U = \lambda U. \end{aligned}\right\} \quad (5.10)$$

Diese Gleichung beschreibt die Relativbewegung der Teilchen in einem effektiven Wechselwirkungspotential, das zum einen aus dem Wechselwirkungspotential W der beiden Teilchen im ruhenden Gitter besteht, zum anderen aber aus einem von den Oszillatorverschiebungen $f_{\mathfrak{w}}, f_{\mathfrak{w}}^*$

geschaffenen Felde, das durch die Summenausdrücke $\sum_{\mathfrak{w}} \ldots$ dargestellt wird. Zur Bestimmung dieses Zusatzpotentials sind die Verschiebungen $f_{\mathfrak{w}}$ aus (5.9) zu bestimmen. Da diese Gl. (5.9) inhomogen ist, werden die Verschiebungen $f_{\mathfrak{w}}$ durch das Glied $V_{\mathfrak{w}}^*(\mathfrak{y})$ erzeugt, wobei die Größe der Verschiebung selbst natürlich noch durch die weiteren „Parameter" M', $\hbar\omega, \ldots$, schließlich aber auch noch durch die Wellenfunktion der Relativbewegung U bestimmt ist. Die Gl. (5.9) für die Gitterschwingungen und die Gl. (5.10) für die Relativbewegung von Elektronen und Defektelektronen sind also miteinander verkoppelt, so daß wir in gewissem Sinne ein „self-consistent-field"-Problem vor uns haben. Bei seiner Lösung lassen wir uns von dem Gedanken leiten, daß der durch das Wechselwirkungspotential W bedingte wasserstoffähnliche Charakter der Relativbewegung von Elektron und Defektelektron auch bei ihrer Wechselwirkung mit den Polarisationsschwingungen nicht verloren geht, wohl aber natürlich der Bahnradius noch variieren kann. Wir setzen dementsprechend U in der Form $\sqrt{\beta^3/\pi}\, e^{-\beta r}$ an, worin β als Variationsparameter betrachtet wird. Setzen wir diese Funktion in Gl. (5.9) ein, so erhält der Faktor von $f_{\mathfrak{w}}$ die Gestalt:

$$\hbar\omega + \frac{w^2\hbar^2}{2M} + \frac{\hbar^2}{2M'}\,\frac{1}{2}\left(4\beta^2 - \frac{4\beta}{r}\right). \tag{5.11}$$

Wegen der Abhängigkeit dieses Faktors von r würde die Integration der Gl. (5.9), deren homogener Teil mit der üblichen Wasserstoffgleichung übereinstimmt, zu sehr unhandlichen Ausdrücken für $f_{\mathfrak{w}}$ und damit auch für das Zusatzpotential in Gl. (5.10) führen. Indessen können wir aus folgendem Grunde das Zusatzglied $4\beta^2 - \frac{4\beta}{r}$ ganz vernachlässigen*: Im Ausdruck für den Energie-Erwartungswert (5.5) werden die Ausdrücke, die $f_{\mathfrak{w}}$ enthalten, mit dem Gewicht $U^* U\, d\tau$ belegt. Dieses Gewicht $U^* U\, d\tau \sim e^{-2\beta r} r^2\, dr$ hat sein Maximum an der Stelle $r = 1/\beta$, also genau dort, wo $4\beta^2 - \frac{4\beta}{r}$ verschwindet. Die Integration der so vereinfachten Gleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2M'}\Delta_{\mathfrak{y}} f_{\mathfrak{w}} + \left(\hbar\omega + \frac{w^2\hbar^2}{2M}\right) f_{\mathfrak{w}} + V_{\mathfrak{w}}^* = 0 \tag{5.12}$$

* wenigstens bei großen Bahnradien. Eine exakte Lösung von Gl. (5.9) (mit $U = \sqrt{\beta^3/\pi}\, e^{-\beta r}$) erhält man, wenn man $f_{\mathfrak{w}}$ in eine Reihe nach den Eigenfunktionen $\varphi_{n,l,m}$ der Gleichung $\left(-\frac{\hbar^2}{2M'}\Delta - \frac{\hbar^2\beta}{M' r}\right)\varphi = E\varphi$ entwickelt: $f_{\mathfrak{w}} = \sum c_{n,l,m}^{\mathfrak{w}} \varphi_{n,l,m}$, wobei das vollständige System der φ zu verwenden ist. Die Koeffizienten ergeben sich zu

$$c_{n,l,m}^{\mathfrak{w}} = -\frac{\int \varphi_{n,l,m}^* V_{\mathfrak{w}}^* d^3\mathfrak{y}}{\hbar\omega + \hbar^2 w^2/2M + \hbar^2\beta^2/M' + E_n}.$$

ist sofort ausführbar und liefert wegen

$$\left.\begin{aligned} &V_{\mathfrak{w}} = \gamma_{\mathfrak{w}} \left(e^{i\mathfrak{w}\mu_2\mathfrak{Y}} - e^{-i\mathfrak{w}\mu_1\mathfrak{Y}}\right): \\ &f_{\mathfrak{w}}(\mathfrak{Y})) = -\gamma_{\mathfrak{w}}^* \frac{e^{-i\mathfrak{w}\mu_2\mathfrak{Y}}}{\left(\frac{\hbar^2 w^2}{2M'}\mu_2^2 + \frac{\hbar^2 w^2}{2M} + \hbar\omega\right)} + \gamma_{\mathfrak{w}}^* \frac{e^{i\mathfrak{w}\mu_1\mathfrak{Y}}}{\left(\frac{\hbar^2 w^2}{2M'}\mu_1^2 + \frac{\hbar^2 w^2}{2M} + \hbar\omega\right)} \end{aligned}\right\} \quad (5.13)$$

Berücksichtigen wir noch die Beziehungen

$$\frac{1}{2M'}\mu_2^2 + \frac{1}{2M} = \frac{1}{2m_1}, \qquad \frac{1}{2M'}\mu_1^2 + \frac{1}{2M} = \frac{1}{2m_2},$$

so können wir für $f_{\mathfrak{w}}$ auch schreiben:

$$f_{\mathfrak{w}}(\mathfrak{Y}) = -\gamma_{\mathfrak{w}}^* \frac{e^{-i\mathfrak{w}\mu_2\mathfrak{Y}}}{\left(\frac{\hbar^2 w^2}{2m_1} + \hbar\omega\right)} + \gamma_{\mathfrak{w}}^* \frac{e^{i\mathfrak{w}\mu_1\mathfrak{Y}}}{\left(\frac{\hbar^2 w^2}{2m_2} + \hbar\omega\right)}. \quad (5.14)$$

Führen wir diese Ausdrücke in die Exponentialfunktion in (5.1), die das Mitlaufen der Gitterdeformation mit dem Elektron—Defektelektron beschreibt, ein, und beachten noch $\mathfrak{r}_1 = \mathfrak{R} + \mu_2\mathfrak{Y}$; $\mathfrak{r}_2 = \mathfrak{R} - \mu_1\mathfrak{Y}$, so finden wir:

$$e^{\sum b_{\mathfrak{w}}\left(-\gamma_{\mathfrak{w}} \frac{e^{i\mathfrak{w}\mathfrak{r}_1}}{\hbar^2 w^2/2m_1 + \hbar\omega} + \gamma_{\mathfrak{w}} \frac{e^{i\mathfrak{w}\mathfrak{r}_2}}{\hbar^2 \omega^2/2m_2 + \hbar\omega}\right) - \text{konj. kompl.}} \quad (5.15)$$

Die Oszillatorverschiebungen, die durch die Koeffizienten von $b_{\mathfrak{w}}$ und $b_{\mathfrak{w}}^+$ gegeben sind, setzen sich darin additiv aus den Oszillatorverschiebungen der Einzelteilchen zusammen und zwar haben diese Einzelbeiträge, wie ein Vergleich mit der Polaronentheorie von Lee, Low und Pines[38] zeigt, genau die gleiche Gestalt wie in dieser Einteilchentheorie.

Mit den $f_{\mathfrak{w}}$ können wir nun das Zusatzpotential für U in Gl. (5.10) berechnen. Unter Berücksichtigung, daß $f_{\mathfrak{w}}$ der vereinfachten Gl. (5.12) genügt*, erhalten wir für dieses Zusatzpotential δW zunächst

$$\delta W = \tfrac{1}{2}\sum_{\mathfrak{w}} (f_{\mathfrak{w}} V_{\mathfrak{w}} + f_{\mathfrak{w}}^* V_{\mathfrak{w}}^*) - \left[\tfrac{1}{2}\sum_{\mathfrak{w}} \Delta |f_{\mathfrak{w}}|^2\right] \quad (5.16)$$

Die erste Summe über $\mathfrak{w}$ liefert schließlich

$$\left.\begin{aligned} \delta W_1 = &-\frac{1}{2}\left(\frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon}\right) e^2 (u_1 + u_2) + \\ &+ \frac{1}{2}\left(\frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon}\right) e^2 \left(\frac{1}{|\mathfrak{Y}|}(1 - e^{-u_1|\mathfrak{Y}|}) + \frac{1}{|\mathfrak{Y}|}(1 - e^{-u_2|\mathfrak{Y}|})\right) \\ &\text{mit } u_i = \sqrt{\frac{2m_i\omega}{\hbar}}, \end{aligned}\right\} \quad (5.17)$$

---

* Unter Verwendung der exakten Lösungen $f_{\mathfrak{w}}$ von Gl. (5.9) (vgl. Fußnote * auf S. 548) erhält man

$$\delta W = -\frac{1}{2}\left\{\sum_{\mathfrak{w}}\sum_{n,l,m} \frac{\int \varphi_{n,l,m}^* V_{\mathfrak{w}}^* d^3\mathfrak{Y}' \varphi_{n,l,m}(\mathfrak{Y}) V_{\mathfrak{w}}(\mathfrak{Y})}{\hbar\omega + w^2\hbar^2/2M + \hbar^2\beta^2/M' + E_n} + \text{konj. kompl.}\right\}.$$

[38] Lee, T., F. Low u. D. Pines: Phys. Rev. **90**, 197 (1953).

während der in Klammern gesetzte Ausdruck

$$\delta W_2 = \left(\frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon}\right) \frac{e^2}{|\mathfrak{Y}|} \frac{M}{2(m_1 - m_2)} \left(e^{-u_2|\mathfrak{Y}|} - e^{-u_1|\mathfrak{Y}|}\right) \tag{5.17a}$$

ergibt. Wir betrachten zunächst δW_1 (5.17):

Die ersten beiden Summanden (zusammen mit dem vor der Klammer stehenden Faktor) stellen die Selbstwechselwirkung der Teilchen dar und sind genau die gleichen wie in der Polaronentheorie bei mittlerer Kopplung. Die beiden anderen Glieder beschreiben die Wechselwirkung er Teilchen, die über das Polarisationsfeld geschaffen wird. Für große Abstände $|\mathfrak{Y}|$ erhalten wir eine COULOMBsche Abstoßung von der Größe $\left(\frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon}\right) \frac{e^2}{|\mathfrak{Y}|}$, die dann für kleinere $|\mathfrak{Y}|$ $\left(|\mathfrak{Y}| < \frac{1}{u_1} \text{ bzw. } < \frac{1}{u_2}\right)$ abgemildert wird unf für $|\mathfrak{Y}| \to 0$ sich gegen die Selbstenergie der Teilchen kompensiert, was vollkommen der physikalischen Vorstellung entspricht, daß bei kleinen Bahnradien das Exziton gegenüber den Polarisationsschwingungen als elektrisch neutral erscheint. In dieses Bild fügt sich der zweite Anteil δW_2 (5.17a) jedoch noch nicht ein. Er verschwindet zwar bei großen Radien $\left(|\mathfrak{Y}| > \frac{1}{u_i}\right)$, strebt aber für kleine Radien einem endlichen, positiven Wert zu. Es ergibt sich also hier die Aufgabe, den eben benutzten Variationsansatz zu verbessern. Einen Hinweis, wie dies geschehen kann, liefert uns die Vorstellung, daß bei kleinen Radien die Teilchen sich sehr schnell bewegen und daß deshalb die Ionenverrückungen sich nicht mehr voll ausbilden können. Wir werden deshalb die Funktionen $f_{\mathfrak{w}}$, die ja ein Maß für die Ionenverrückungen darstellen, noch mit einem Faktor $\delta \leqq 1$ multiplizieren. Die Berechnung des Zusatzpotentials mit diesen neuen Funktionen $\tilde{f}_{\mathfrak{w}}$ ergibt, daß (5.17) mit $(2\delta - \delta^2)$ und (5.17a) mit δ^2 zu multiplizieren sind.

Mit unseren bisherigen Überlegungen haben wir die Funktions*form* von U und $f_{\mathfrak{w}}$ erhalten. Um die beiden noch *freien Parameter* β und δ festzulegen, gehen wir mit dem Ansatz (5.1), in dem $f_{\mathfrak{w}}$ durch $\delta \times$ (5.14) und U durch $\sqrt{\beta^3/\pi}\, e^{-\beta r}$ gegeben sind, in den Ausdruck für den Energie-Erwartungswert (5.5) ein und berechnen diesen als Funktion von β und δ. Wir erhalten

$$\left.\begin{aligned} E = \frac{\hbar^2\beta^2}{2M'} + \int U^* W U\, d^3\mathfrak{Y} + \Big[-\frac{e^2}{2}\left(\frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon}\right)(u_1 + u_2) + \\ + \left(\frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon}\right) e^2 \left(\beta - 2\beta^3\left(\frac{1}{(2\beta + u_1)^2} + \frac{1}{(2\beta + u_2)^2}\right)\right)\Big] (2\delta - \delta^2) + \\ + \left[\left(\frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon}\right) \frac{M\omega}{\hbar} \frac{1}{u_1^2 - u_2^2} \left\{\frac{4\beta^3}{(2\beta + u_2)^2} - \frac{4\beta^3}{(2\beta + u_1)^2}\right\}\right] \delta^2 \end{aligned}\right\} \tag{5.18}$$

und unter der Annahme, daß die Wechselwirkung zwischen Elektron und Defektelektron im ruhenden Gitter von der Form $-\frac{C}{r}$ ist:

$$\left.\begin{aligned} E = \frac{\hbar^2\beta^2}{2M'} - C\beta + \Big[-\frac{e^2}{2}\left(\frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon}\right)(u_1 + u_2) + \\ + \left(\frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon}\right) e^2 \Big(\beta - 2\beta^3 \Big(\frac{1}{(2\beta + u_1)^2} + \frac{1}{(2\beta + u_2)^2}\Big)\Big)\Big] (2\delta - \delta)^2 + \\ + \Big[\left(\frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon}\right) \frac{M\omega}{\hbar} \frac{1}{u_1^2 - u_2^2} \left\{ \frac{4\beta^3}{(2\beta + u_2)^2} - \frac{4\beta^3}{(2\beta + u_1)^2} \right\}\Big] \delta^2. \end{aligned}\right\} \quad (5.19)$$

Der erste Summand ist die kinetische Energie des Exzitons, der zweite die Wechselwirkungsenergie im ruhenden Gitter, die beiden folgenden geben die Selbstenergie der beiden Teilchen im Polarisationsfeld wieder und die letzten beiden Zeilen stellen diejenige Wechselwirkungsenergie des Exzitons dar, die auf dem Umweg über die Polarisationsschwingungen zustande kommt. Der optimale Wert von β und δ ist nun aus $\frac{\partial E}{\partial \delta} = 0$ und $\frac{\partial E}{\partial \beta} = 0$ zu gewinnen. Die erste, in δ lineare Gleichung gestattet die Elimination von δ. Die zweite Gleichung wird dann eine Gleichung für β allein, die bei numerisch vorgegebenen Werten von M', C, ε_∞, ε, u_1 und u_2 leicht numerisch zu lösen ist. Wie sich insbesondere zeigt, ist der Energiewert mit Ankopplung des Exzitons an das Polarisationsfeld stets tiefer als der ohne Ankopplung.

Interessant sind noch die Spezialfälle $\beta \ll u_1, u_2$ und $\beta \gg u_1, u_2$. Im ersteren Falle (großer Bahnradius) erhalten wir

$$E \approx \frac{\hbar^2\beta^2}{2M'} - C\beta - \frac{1}{2}\left(\frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon}\right) e^2 (u_1 + u_2) + \left(\frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon}\right) e^2 \beta, \quad (5.20)$$

also nochmals die Aussage, daß in diesem Falle die Teilchen eine Wechselwirkungsenergie besitzen wie sie sie aus der klassischen Elektrodynamik im Dielektrikum besitzen sollten. Im zweiten Falle (sehr kleiner Bahnradius) ergibt sich $E \approx \frac{\hbar^2\beta^2}{2M'} - C\beta$, es kompensiert sich also die Wechselwirkungsenergie gegen die Selbstenergie, d.h. in diesem Falle erscheint das Exziton nach außen hin elektrisch neutral und vermag keine Polarisationsschwingungen bzw. Ionenverrückungen zu erzeugen.

Wir vergleichen nun abschließend unsere Ergebnisse, die wir mit dem Lösungsansatz (5.1) mit $U = \sqrt{\beta^3/\pi}\, e^{-\beta r}$ und dem durch (5.14) gegebenen $f_{\mathfrak{w}}$ erhielten, mit dem Resultat bei einem Lösungsansatz der Form (5.2), bei dem die Polarisation der Bewegung des Exzitons lediglich pauschal folgt. Wir gehen dazu (unter Beschränkung auf den Fall $\mathfrak{K} = 0$ und auf Radien $\frac{1}{\beta} > \frac{1}{u_i}$, so daß wir (5.17a) vernachlässigen und $\delta = 1$ wählen können) aus von dem Ausdruck für den Energie-Erwartungswert (5.5), in dem wir nun $f_{\mathfrak{w}}$ als konstant ansehen. Dementsprechend verschwindet in (5.5) das dritte Integral; außerdem besteht nun die Variation von $\overline{H}$ nach $f_{\mathfrak{w}}^*$ in einer gewöhnlichen partiellen Differentiation von $\overline{H}$ nach $f_{\mathfrak{w}}^*$, bei

der wir unter Beachtung von $\int U^* U \, d^3\mathfrak{Y} = 1$ erhalten:

$$f_{\mathfrak{w}} \left(\frac{w^2 \hbar^2}{2M} + \hbar\omega \right) + \int U^* U V_{\mathfrak{w}}^* \, d^3\mathfrak{Y} = 0 \tag{5.21}$$

und daraus

$$f_{\mathfrak{w}} = - \frac{\int U^* V_{\mathfrak{w}} U \, d^3\mathfrak{Y}}{w^2 \hbar^2/2M + \hbar\omega} . \tag{5.22}$$

Damit können wir im Energie-Erwartungswert $f_{\mathfrak{w}}$ eliminieren und erhalten:

$$\left.\begin{aligned} \overline{H} = & - \frac{\hbar^2}{2M'} \int U^* \Delta_{\mathfrak{Y}} U \, d^3\mathfrak{Y} + \int U^* W U \, d^3\mathfrak{Y} - \\ & - \int \sum_{\mathfrak{w}} U^*(\mathfrak{Y}) \, V_{\mathfrak{w}}^*(\mathfrak{Y}) \, U(\mathfrak{Y}) \, \frac{\int U^*(\mathfrak{Y}') \, V_{\mathfrak{w}}(\mathfrak{Y}') \, U(\mathfrak{Y}') \, d^3\mathfrak{Y}'}{w^2 \hbar^2/2M + \hbar\omega} \, d^3\mathfrak{Y} . \end{aligned}\right\} \tag{5.23}$$

Nehmen wir hierin der Einfachheit halber wieder w in der Form $-\frac{c}{r}$ und U in der Form $\sqrt{\beta^3/\pi} \, e^{-\beta r}$ an, so erhalten wir bei den ersten beiden Gliedern das gleiche Resultat wie in (5.19). Wir zeigen nun, daß die übrigen Glieder in (5.19)*, deren Summe negativ ist, insgesamt dem Betrage nach stets größer sind als das entsprechende Glied in (5.23) ist, daß also der Ansatz (5.1) mit dem durch (5.14) gegebenen $f_{\mathfrak{w}}(\mathfrak{Y})$ eine tiefere Gesamtenergie liefert als der Ansatz (5.2). Wegen

$$\int U^* V_{\mathfrak{w}} U \, d^3\mathfrak{Y} = \gamma_{\mathfrak{w}} \left(\frac{1}{(1 + (\mu_2 w/2\beta)^2)^2} - \frac{1}{(1 + (\mu_1 w/2\beta)^2)^2} \right) \tag{5.24}$$

lautet das letzte Glied in (5.23) (dem Betrage nach):

$$\sum_{\mathfrak{w}} |\gamma_{\mathfrak{w}}|^2 \frac{1}{\hbar\omega + w^2 \hbar^2/2M} \left(\frac{1}{(1 + (\mu_2 w/2\beta)^2)^2} - \frac{1}{(1 + (\mu_1 w/2\beta)^2)^2} \right)^2 , \tag{5.25}$$

Berechnen wir nun die entsprechenden Glieder in (5.5) mit Hilfe des durch (5.13) definierten $f_{\mathfrak{w}}$, so erhalten wir betragsmäßig:

$$\left.\begin{aligned} \frac{1}{2} \int U^*(\mathfrak{Y}) \, U(\mathfrak{Y}) \Big\{ \sum_{\mathfrak{w}} |\gamma_{\mathfrak{w}}|^2 \Big(& \frac{e^{-i\mathfrak{w}\mu_2 \mathfrak{Y}}}{(\hbar\omega + \hbar^2 w^2/2m_1)} - \frac{e^{i\mathfrak{w}\mu_1 \mathfrak{Y}}}{(\hbar\omega + \hbar^2 w^2/2m_2)} \Big) \times \\ & \times (e^{i\mathfrak{w}\mu_2 \mathfrak{Y}} - e^{-i\mathfrak{w}\mu_1 \mathfrak{Y}}) + \text{konj. kompl.} \Big\} \, d^3\mathfrak{Y} . \end{aligned}\right\} \tag{5.26}$$

Nach Ausmultiplikation der Klammer und Integration bekommen wir insgesamt:

$$\left.\begin{aligned} \sum_{\mathfrak{w}} |\gamma_{\mathfrak{w}}|^2 \Big\{ & \frac{1}{\hbar\omega + \hbar^2 w^2/2m_1} + \frac{1}{\hbar\omega + \hbar^2 w^2/2m_2} - \frac{1}{\hbar\omega + \hbar^2 w^2/2m_1} \times \\ \times & \frac{1}{(1 + ((\mu_1 + \mu_2) \, w/2\beta)^2)^2} - \frac{1}{\hbar\omega + \hbar^2 w^2/2m_2} \times \frac{1}{(1 + ((\mu_1 + \mu_2) \, w/2\beta)^2)^2} \Big\} . \end{aligned}\right\} \tag{5.27}$$

Wir vergleichen nun (5.25) und (5.27) gliedweise, wobei wir die Summanden in (5.25) nach oben hin abschätzen: Das Klammerquadrat vergrößern wir sicher dadurch, daß wir den größeren Summanden vergrößern, den kleineren noch mehr verkleinern. Wegen $0 \leq \mu_1, \mu_2 \leq 1$ erreichen wir dies durch

$$\left(\frac{1}{(1 + 0)^2} - \frac{1}{(1 + (w/2\beta)^2)^2} \right)^2 ,$$

---

* Mit $\delta = 1$ und unter Vernachlässigung des für $|\mathfrak{Y}| > \frac{1}{u_i}$ unwesentlichen δW_2.

haben also

$$\left.\begin{aligned}\frac{1}{\hbar\omega + w^2\hbar^2/2M}\left(\frac{1}{(1+(\mu_2 w/2\beta)^2)^2} - \frac{1}{(1+(\mu_1 w/2\beta)^2)^2}\right)^2 \\ \leq \frac{1}{\hbar\omega + w^2\hbar^2/2M}\left(1 - \frac{1}{(1+(w/2\beta)^2)^2}\right)^2 .\end{aligned}\right\} \quad (5.28)$$

Andererseits lautet ein Summand von (5.27) wegen $\mu_1 + \mu_2 = 1$:

$$\left(\frac{1}{\hbar\omega + \hbar^2 w^2/2m_1} + \frac{1}{\hbar\omega + \hbar^2 w^2/2m_2}\right)\left(1 - \frac{1}{(1+(w/2\beta)^2)^2}\right). \quad (5.29)$$

Die Behauptung, daß die Energieabsenkung (5.27) größer ist als die durch (5.25) gegebene, ergibt sich beim Vergleich von (2.28) und (5.29) aus der Tatsache, daß

$$\frac{1}{\hbar\omega + w^2\hbar^2/2M} \leq \frac{1}{\hbar\omega + \hbar^2 w^2/2m_1} + \frac{1}{\hbar\omega + \hbar^2 w^2/2m_2}, \quad m_1 + m_2 = M \quad (5.30)$$

und

$$\left(1 - \frac{1}{(1+(w/2\beta)^2)^2}\right)^2 \leq \left(1 - \frac{1}{(1+(w/2\beta)^2)^2}\right).$$

Wir können damit feststellen, daß man bei großen Radien $\left(\frac{1}{\beta} > u_i\right)$ eine tiefere Energie und damit eine bessere Lösung erhält, wenn man die Gitterdeformation der Elektronen- und Defektelektronen-Bewegung individuell und nicht pauschal der Schwerpunktsbewegung allein folgen läßt.

Anhang

Berechnung des Energie-Erwartungswertes (5.4)

Gehen wir von der Gleichungsform (4.2) aus, sehen zunächst von $\Delta_{\mathfrak{Y}}$ ab und betrachten $\mathfrak{Y}$ lediglich als Parameter, so stimmt die Gl. (4.2) praktisch mit der Gl. (3.1) der Polaronentheorie überein. Da außerdem bei der Auffassung von $\mathfrak{Y}$ als Parameter auch der Ansatz (5.1) mit dem von Lee, Low und Pines[39] übereinstimmt, können wir deren Berechnung des Energie-Erwartungswertes sofort übernehmen und erhalten alle Glieder außer den von $\Delta_{\mathfrak{Y}}$ herrührenden. Wir betrachten nun

$$\left.\begin{aligned}\Delta_{\mathfrak{Y}} UF \quad \text{mit} \quad F = e^{\Sigma\,(b_{\mathfrak{w}} f_{\mathfrak{w}}(\mathfrak{Y})\, e^{i\mathfrak{w}\mathfrak{R}} - b^+_{\mathfrak{w}} f_{\mathfrak{w}}(\mathfrak{Y})\, e^{-i\mathfrak{w}\mathfrak{R}})}\, \Phi_0 \\ = F\,\Delta_{\mathfrak{Y}} U + 2\,\mathrm{grad}\, U\,\mathrm{grad}\, F + U\,\Delta_{\mathfrak{Y}} F\end{aligned}\right\} \quad (\mathrm{I}.1)$$

multiplizieren von links mit $U^* F^+$, integrieren über $\mathfrak{Y}$ und bilden bezüglich der Oszillatoren den Erwartungswert $\langle\,\rangle$. Wegen

$$\langle F^+ F\rangle = 1 \quad (\mathrm{I}.2)$$

bleibt vom ersten Summanden in (I.1) stehen:

$$\int U^* \Delta_{\mathfrak{Y}}\, U\, d^3\mathfrak{Y}.$$

[39] Lee, T., F. Low u. D. Pines: Phys. Rev. **90**, 197 (1953).

Bei der Berechnung der Ableitungen von F nach $\mathfrak{Y}$ müssen wir auf die genaue Reihenfolge der Operatoren b^+, b achten und verwenden zu diesem Zwecke die bekannte Formel (3.6):

$$e^{\sum (b_{\mathfrak{w}} f^*_{\mathfrak{w}}(\mathfrak{Y}) e^{i\mathfrak{w}\mathfrak{R}} - b^+_{\mathfrak{w}} f_{\mathfrak{w}}(\mathfrak{Y}) e^{-i\mathfrak{w}\mathfrak{R}})} \Phi_0 = e^{-\sum b^+_{\mathfrak{w}} f_{\mathfrak{w}} e^{-i\mathfrak{w}\mathfrak{R}}} e^{-\frac{1}{2}\sum |f_{\mathfrak{w}}|^2} \Phi_0 .$$

Bei der Gradientenbildung im zweiten Gliede von (I.1) erhalten wir:

$$\left\langle \int U^* F^+ \operatorname{grad} U \left(-\sum_{\mathfrak{w}} \operatorname{grad} f_{\mathfrak{w}} e^{-i\mathfrak{w}\mathfrak{R}} b^+_{\mathfrak{w}} - \tfrac{1}{2} \sum_{\mathfrak{w}} \operatorname{grad} |f_{\mathfrak{w}}|^2 \right) F \, d^3\mathfrak{Y} \right\rangle$$

und daraus wegen (I.2) und

$$\langle F^+ b^+_{\mathfrak{w}} F \rangle = - f^*_{\mathfrak{w}} e^{i\mathfrak{w}\mathfrak{R}} \tag{I.3}$$

sofort:

$$\int U^* \operatorname{grad} U \left(\sum_{\mathfrak{w}} \tfrac{1}{2} (f_{\mathfrak{w}} \operatorname{grad} f^*_{\mathfrak{w}} - f^*_{\mathfrak{w}} \operatorname{grad} f_{\mathfrak{w}}) \right) d^3\mathfrak{Y} .$$

Ganz ähnlich verläuft die Berechnung von $\Delta_{\mathfrak{Y}} F$, wobei wir (I.2), (I.3) und schließlich

$$\langle F^+ b^+_{\mathfrak{w}} b^+_{\mathfrak{w}'} F \rangle = e^{i\mathfrak{w}'\mathfrak{R}} e^{i\mathfrak{w}\mathfrak{R}} f^*_{\mathfrak{w}'} f^*_{\mathfrak{w}}$$

beachten müssen.

Zeitschrift für Physik, Bd. 146, S. 555—570 (1956)

Aus dem Institut für Theoretische Physik der Universität Erlangen

Zur Quantentheorie des Mehrelektronensystems im schwingenden Gitter

II. Zu Fröhlichs eindimensionalem Supraleitungsmodell *

Von

Hermann Haken

(Eingegangen am 2. August 1956)

Das in dem vorangegangenen ersten Teil der Arbeit[1] gewonnene Aufbaugesetz für die Lösung des Mehrelektronensystems im schwingenden Gitter wird auf ein von Fröhlich[2] vorgeschlagenes eindimensionales Supraleitungsmodell angewendet. Es wird eine neue Lösungsfunktion aufgebaut, die die richtige Translationseigenschaft besitzt und einen tieferen Energie-Erwartungswert als die Fröhlichsche Lösungsfunktion liefert. Durch sie wird weiter ein von Kuper[3] gegenüber der Fröhlichschen Lösung gemachter Einwand behoben, daß die stromtragenden Supraleitungszustände nicht orthogonal auf dem Grundzustand sind. Die von Fröhlich festgestellte Energielücke zwischen Zuständen mit kollektiver Elektronenbewegung („Supraleitungszustände") und solchen mit individueller Elektronenanregung („Normalleitungszustände") bleibt erhalten. Da diese Normalleitungszustände jedoch nicht mehr in Strenge auf dem Grundzustand orthogonal sind, erscheint eine weitere Untersuchung des Modells wünschenswert.

In dem vorangegangenen ersten Teil unserer Untersuchung des Mehrelektronensystems im schwingenden Gitter hatten wir eine Regel gewonnen, in welcher Weise aus lokalisierten Elektronen- und Gitterwellenfunktionen eine mit der Translationsinvarianz des Problems vereinbare Lösung aufzubauen ist. Nachdem wir im ersten Teil dieses Aufbaugesetz zur Behandlung von Problemen der Halbleiterelektronik polarer Medien herangezogen haben, soll hier ein Beispiel aus der Theorie der Metallelektronen behandelt werden, und zwar betrachten wir hierzu ein von Fröhlich[4] für die Erklärung einiger wichtiger Züge der Supraleitung entworfenes Modell. In diesem Modell, das eindimensional ist, sollen die Elektronen nur mit zwei entgegengesetzt laufenden Gitterwellen, die eine ganz bestimmte Wellenlänge l_0 haben, in Wechselwirkung stehen. Der speziellen Wahl von l_0 liegt dabei der folgende Gedanke zugrunde: Durch die Gitterschwingungen wird ein räumlich

* Vorläufige Mitteilung: Haken, H.: Z. Naturforsch. **11a**, 96 (1956).

[1] Haken, H.: Z. Physik **146**, 527 (1956).

[2] Fröhlich, H.: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **223**, 296 (1956).

[3] Kuper, C. G.: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **227**, 214 (1955).

[4] Siehe Fußnote 2 auf S. 555.

periodisches Potentialfeld geschaffen, in dem sich die Elektronen bewegen. Es ist deshalb zu vermuten, daß ganz ähnlich wie beim ruhenden Gitter das Energiespektrum der Elektronen in erlaubte und verbotene Bereiche zerfällt. Je nach der Zahl der Elektronen und der von der „Gitterkonstanten" l_0 abhängigen Lage der verbotenen Bereiche wird der unterste erlaubte Energiebereich ganz oder teilweise mit Elektronen angefüllt. Wie FRÖHLICH plausibel macht, soll gerade diejenige Gitterwelle die stärkste Wechselwirkung mit den Elektronen haben, bei der genau der unterste Bereich mit Elektronen voll gefüllt ist. Durch diese Bedingung ist dann l_0 festgelegt.

Auf Grund der Energielücke können einzelne Elektronen nur unter Energieaufwand angeregt werden, während sich — wie FRÖHLICH weiter ausführt — die Elektronen als Gesamtheit ohne weiteres mit der Gitterdeformation bewegen können. Auf diese Weise ergibt sich die Existenz von Dauerströmen wie auch eine exponentielle Abnahme der spezifischen Wärme der Elektronen, während natürlich magnetische Effekte in diesem eindimensionalen Modell noch keinen Platz finden.

Bei der mathematischen Durchführung geht FRÖHLICH von dem folgenden HAMILTON-Operator aus:

$$\left.\begin{aligned} H &= \sum_{j=1}^{N} -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx_j^2} + \hbar\omega\,(b_w^+ b_w + b_{-w}^+ b_{-w}) + \\ &\qquad + i D_w (b_w + b_{-w}^+) \sum_j e^{i w x_j} - i D_w (b_w^+ + b_{-w}) \sum_j e^{-i w x_j} \\ &= \sum_{j=1}^{N} H_{\mathrm{El}}(x_j) + H_{\mathrm{Osz}} + \sum_{j=1}^{N} H_w(x_j, b_w, b_{-w}^+, b_{-w}\, b_{-w}^{+}), \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

der also die Wechselwirkung zwischen den Elektronen und den beiden Gitterwellen (Ausbreitungsvektor w bzw. $-w$) in der Kontinuumsnäherung beschreibt. Die Konstante D_w ist darin nach FRÖHLICH durch

$$D_w^2 = \frac{4}{3}\frac{F\nu}{N}\zeta\hbar\omega \quad (2)$$

gegeben, wobei F ein Kopplungsparameter, ν die Zahl der freien Elektronen pro Atom, ζ die Grenzenergie der freien Elektronen und ω die Frequenz der Gitterschwingungen sind.

Für die Lösungsfunkton macht FRÖHLICH — ähnlich wie beim Polaronenproblem schon PEKAR — einen Produktansatz:

$$\text{Elektronenfunktion} \times \text{Gitterwellenfunktion},$$

wobei die Elektronenfunktion als Determinante aus Einzelelektronenfunktionen angesetzt wird. Sowohl diese Einelektronenfunktionen wie auch die Gitterwellenfunktion werden als frei wählbar angesehen und

die Bestimmungsgleichungen für diese Funktionen mit Hilfe des Variationsprinzips gewonnen. Dabei ergeben sich zwei Gleichungen für die Gitterschwingungen und zwar in der Form von Gleichungen für verschobene Oszillatoren:

$$\left.\begin{aligned}&\{\hbar\omega\, b_w^+ b_w + i\, N D_w (b_w \overline{e^{i w x}} - b_w^+ \overline{e^{-i w x}})\}\, \chi_w = \lambda\, \chi_w\\ &\{\hbar\omega\, b_{-w}^+ b_{-w} + i\, N D_w (b_{-w}^+ \overline{e^{i w x}} - b_{-w} \overline{e^{-i w x}})\}\, \chi_{-w} = \tilde{\lambda}\, \chi_{-w}\end{aligned}\right\} \tag{3}$$

und ein Satz von Einteilchengleichungen für die N-Elektronen, von denen sich jedes nun im gleichen sinusförmigen Potentialfeld bewegt:

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{d x_j^2} + 2 i \zeta (\beta\, e^{i w x_j} - \beta^* e^{-i w x_j})\right\} \Psi_k(x_j) = \eta_k\, \Psi_k(x_j)\,. \tag{4}$$

In diesen Gleichungen bedeuten:

$$N \overline{e^{i w x}} = \sum_k \int \Psi_k^*(x)\, e^{i w x} \Psi_k(x)\, d x\,, \tag{5}$$

wobei die Summe über alle besetzten Elektronenniveaus (mit doppeltem Spjn!) geht, sowie

$$\overline{b_w} = \langle \chi_w^+ b_w \chi_w \rangle\,, \tag{6}$$

$$\left.\begin{aligned}&\beta = (\overline{b_w} + \overline{b_{-w}^+}) \cdot \frac{D_w}{2\zeta}\,,\\ &\zeta = \frac{\hbar^2 k_0^2}{2m}\,,\\ &2 k_0 = w,\ \hbar k_0\text{: Maximalimpuls der Elektronen.}\end{aligned}\right\} \tag{7}$$

Infolge der in (3) bzw. (4) auftretenden Ausdrücke (5) bzw. (6) sind die Gleichungssysteme (3) und (4) nicht voneinander unabhängig, weshalb eine exakte Lösung sehr schwierig ist. Immerhin ist die explizite Lösung des Gesamtgleichungssystems FRÖHLICH unter Näherungsannahmen gelungen, worauf wir hier nicht näher einzugehen brauchen. Wesentlich für unsere jetzigen Betrachtungen ist hingegen, daß der FRÖHLICHsche Lösungsansatz (2) mit der allgemeinen, strengen Form der Lösung (2.2) bzw. (2.4) des Teils I unserer Arbeit nicht vereinbar ist. Dies erkennt man am einfachsten folgendermaßen: Bildet man für den FRÖHLICHschen Produktansatz wie auch für die strenge Form (2.4) den Ausdruck für die Wahrscheinlichkeitsdichte:

$$W(x) = \langle \int \cdots \int \Psi^*(x, x_2, \ldots, x_N)\, \Psi(x, x_2, \ldots, x_N)\, d x_2 \ldots d x_N \rangle\,, \tag{8}$$

so folgt für die exakte Lösung, daß die Dichte konstant ist, während sich bei FRÖHLICHs Ansatz

$$\frac{1}{N} \sum_k \Psi_k^*(x)\, \Psi_k(x)$$

ergibt. Da es sich bei den $\psi_k(x)$ aber um Eigenfunktionen im sinusförmigen Potential im untersten Energieband handelt, folgt hier, daß die Aufenthaltswahrscheinlichkeit in den Potentialmulden erhöht, also sicher nicht konstant ist.

Wie wir schon im §2 des Teils I unserer Arbeit dargelegt hatten, erhalten wir aus den lokalisierten Funktionen einen mit der allgemeinen Lösungsform (4) veträglichen Funktionsansatz, wenn wir aus den FRÖHLICHschen Funktionen

$$\frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_{k_1}(x_1) \dots \Psi_{k_N}(x_1) \\ \vdots \\ (x_N) \qquad (x_N) \end{vmatrix} \cdot \chi_w(b_w^+)\, \chi_{-w}(b_{-w}^+) \tag{9}$$

gemäß Regel (2.17) von Teil I die folgende Linearkombination bilden:

$$\int_\xi e^{iK\xi} D(\xi)\, \chi_w(b_w^+ e^{-iw\xi})\, \chi_{-w}(b_{-w}^+ e^{iw\xi})\, d\xi \tag{10}$$

mit

$$D(\xi) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_{k_1}(x_1-\xi) \dots \Psi_{k_N}(x_1-\xi) \\ (x_N-\xi) \end{vmatrix}. \tag{10a}$$

Wie sich leicht im einzelnen zeigen läßt, sind nur diejenigen Determinanten $D(\xi)$ voneinander linear unabhängig, für die etwa $-\frac{l_0}{2} \leq \xi \leq \frac{l_0}{2}$ ist. Es genügt daher nach unseren Überlegungen in §2 von Teil I, die Integration nur über diesen ξ-Bereich zu erstrecken. Die zulässigen K-Werte ergeben sich aus dem Verhalten von $D(\xi)$ bei der Verschiebung von ξ um Vielfache von l_0. Da die Elektronenfunktionen einem vollen Bande angehören, bleibt die Determinante bei einer solchen Verschiebung ungeändert, wie auch χ_w, χ_{-w} dabei ungeändert bleiben, so daß nach §2 von Teil I für K die Werte $\pm nw$ in Betracht kommen.

Diese neue Lösungsform (10) weist schon auf Grund ihres richtigen Translationsverhaltens eine Reihe wesentlicher Eigenschaften auf, die dem „lokalisierten" Ansatz fehlen. Wir heben hier die beiden folgenden hervor:

1. Bei diesem neuen Ansatz sind die Elektronen überall im Gitter mit gleicher Wahrscheinlichkeit anzutreffen. Außerdem bevorzugt die Gitterdeformation, die bei FRÖHLICH die Form einer stehenden Welle hatte, ebenfalls nun keinen Gitterpunkt mehr, sondern läuft mit dem Elektronenschwerpunkt mit.

2. Die Lösungen der Form (10) sind für verschiedene K-Werte aufeinander orthogonal, insbesondere also die stromtragenden Zustände ($K > 0$) auf dem Grundzustand ($K = 0$). Damit wird der von KUPER[5]

[5] KUPER, C. G.: Proc Roy. Soc. Lond., Ser. A **227**, 214 (1955).

gegen die lokalisierten Funktionen erhobene Einwand behoben, daß die stromtragenden Zustände mit dem stromlosen Zustand zum Teil erheblich überlappen, so daß die stromtragenden Zustände relativ schnell wieder in den stromlosen Zustand übergehen könnten.

Weitere Aussagen über Verbesserungen, die der Ansatz (10) mit sich bringt, erhalten wir, wenn wir die mit diesem Ansatz bestimmten Erwartungswerte für Strom und Energie mit den entsprechenden von FRÖHLICH vergleichen. Da die Berechnung unserer Ausdrücke relativ langwierig ist, skizzieren wir diese zunächst nur, um dann gleich die Ergebnisse anzugeben, während wir wegen einer etwas ausführlicheren Darstellung auf den Anhang verweisen.

Bei der Berechnung des Energie-Erwartungswertes

$$E = \frac{\langle \int \ldots \int \Psi^*(x_1, \ldots, x_N, b^+)\, H\, \Psi(x_1, \ldots, x_N, b^+)\, dx_1 \ldots dx_N \rangle}{\langle \int \ldots \int \Psi^*(x_1, \ldots, x_N, b^+)\, \Psi(x_1, \ldots, x_N, b^+)\, dx_1 \ldots dx_N \rangle} \tag{11}$$

treten unter dem Integral Determinanten der Art (10a) auf, wobei aber die Elektronengesamtheit der einen Determinante gegenüber der der anderen um eine Strecke $\eta = \xi_1 - \xi_2$ verschoben ist. Beim Ausmultiplizieren der Determinante treten dann also Produkte von Überlappungsintegralen

$$\int \Psi_k^*(x - \xi_1)\, \Psi_{k'}(x - \xi_2)\, dx = \int \Psi_k^*(x - \eta)\, \Psi_{k'}(x)\, dx \tag{12}$$

zwischen verschiedenen Einzelelektronenzuständen $\Psi_k(x - \eta)$ und $\Psi_{k'}(x)$ auf. Wesentlich für die im Anhang durchgeführten Rechnungen wie auch für ein qualitatives Verständnis der Ergebnisse sind zwei Eigenschaften dieser Überlappungsintegrale:

a) Da die Ψ_k als Lösungen der Gl. (4) den Charakter von modulierten, ebenen Wellen haben, interferieren sich Zustände mit verschiedenen k und k' weg, so daß bei der Integration in (11) nur ein einziges Produkt dieser Überlappungsintegrale übrigbleibt.

b) Bei einer von Null verschiedenen Kopplung zwischen Elektronen und Gitterschwingungen bevorzugen die Ψ_k die Raumgebiete tieferen Potentials. Daher sind die Überlappungsintegrale (12) nur für $\eta = 0$ gleich Eins (in diesem Falle stimmen sie mit den Normierungsintegralen überein), sonst aber kleiner*. Das Gesamtprodukt hat also bei einer genügend großen Zahl von Faktoren (= Zahl der Elektronen!) eine Wirkungsweise ganz ähnlich wie eine δ-Funktion. Am stärksten trägt die Stelle $\eta = 0$ bei, dann weit schwächer die benachbarten Stellen. Es liegt also nahe, die Funktionen, die noch bei diesem Gesamtprodukt stehen, nach Potenzen von η an der Stelle $\eta = 0$ zu entwickeln, was,

* Wenigstens für den bei der Integration über ξ_1, ξ_2 in Frage kommenden Bereich $-\frac{l_0}{2} \leq \eta < \frac{l_0}{2}$.

wie sich zeigt, mit einer Entwicklung nach fallenden Potenzen von $\sqrt{N}$ gleichwertig ist*. Bei diesem Verfahren, das natürlich eine von Null verschiedene Kopplungskonstante voraussetzt, erhalten wir für $\eta = 0$ einfach den Energie-Erwartungswert zwischen den „unverschobenen" Determinanten, also einfach das FRÖHLICHsche Ergebnis. In der nächsten Ordnung trägt erst das Glied mit $1/N$ bei. Da sich aber der HAMILTON-Operator, der in (11) steht, auf N-Elektronen bezieht und auch der Energieinhalt der Oszillatoren dieser Zahl (wie die genauere Rechnung zeigt) proportional ist, erhalten wir vom HAMILTON-Operator her einen Beitrag $\sim N$, so daß die Gesamtkorrektur in dieser Ordnung von N unabhängig ist, während die höheren Näherungen mit mindestens $1/\sqrt{N}$ verschwinden.

Für diese Gesamtkorrektur gegenüber dem FRÖHLICHschen Energiewert liefert die genaue Rechnung:

$$\Delta E = -\frac{3\hbar^2 w^2}{m} \frac{e^{-3/2 F\nu}}{F\nu}. \tag{13}$$

Unser Ansatz liefert also eine tiefere Energie als der von FRÖHLICH und stellt nach dem Varitionsprinzip eine genauere Lösung dar. Wichtig ist, daß diese Energieabsenkung sowohl beim Grundzustand wie auch bei den angeregten Zuständen, bei denen sich im FRÖHLICHschen Bilde ein Elektron-Loch-Paar gebildet hat, die gleiche ist, die Energielücke des FRÖHLICHschen Modells also erhalten bleibt und zwar auch ihrer Größe nach unverändert ist. Da diese Energielücke sich bei FRÖHLICH als unabhängig von der Masse der Atomrümpfe erweist, zeigt sein Modell nicht die Isotopieverschiebung des Sprungpunktes. Auch die Linearkombinationen (10) liefern noch nicht diesen Effekt, was mit der FRÖHLICHschen Auffassung im Einklang ist, daß erst ein dreidimensionales Modell diesen Effekt erklären kann.

Für die Energie der an den Grundzustand anschließenden, strom-tragenden Zustände liefert hingegen unsere Rechnung ein wesentlich anderes Resultat als das FRÖHLICHsche:

Während FRÖHLICH

$$\underset{\text{FRÖHLICH}}{E} = E(K=0) + N\frac{m+m_1}{2}v^2 \quad \text{mit} \quad m_1 = \frac{6\hbar^2 w^4}{m\omega^2}\frac{e^{-3/F\nu}}{F\nu} \tag{14}$$

erhielt, finden wir

$$\underset{\text{FRÖHLICH}}{E} = E(K=0) + \Delta E_0 + N\frac{m}{2}v^2\frac{1}{\pi^2 F\nu} \quad \text{mit} \quad v = \frac{\hbar K}{Nm}. \tag{15}$$

* Von hier aus ergibt sich eine interessante Analogie zu einem Vorgehen von HÖHLER, G.: Z. Physik **140**, 192 (1955), Fußnote auf S. 214, der beim Polaronenproblem im Falle starker Kopplung die Energie nach fallenden Potenzen der *Kopplungskonstanten* entwickelt. Durch die große Zahl der Elektronen wird also in unserem Falle, zumindest im Rahmen der vorliegenden Rechnung, gewissermaßen eine große „effektive Wechselwirkung" geschaffen.

Da der Faktor von v^2 bei FRÖHLICH auch noch von w und ω abhängt, bei uns jedoch nicht, stimmen die Resultate auch nicht für irgendwelche Grenzfälle, etwa für große oder kleine Werte von Fv überein. Auch in der Abhängigkeit von Fv zeigen beide Ausdrücke ein gänzlich verschiedenes Verhalten. Während für $Fv \to 0$ FRÖHLICHs Ausdruck für die scheinbare Masse $\left(= \text{Faktor von } \frac{N}{2} v^2\right)$ endlich bleibt, divergiert unser Ausdruck. Diese Divergenz rührt von unserem Auswertungsverfahren her, das, wie wir oben hervorhoben, eine von Null verschiedene Kopplungskonstante zur Voraussetzung hat. Da jedoch nach eingehenden Überlegungen von FRÖHLICH sein self-constistent-field-Ansatz (9) [und entsprechend auch unser darauf aufgebauter Ansatz (10)] nur für eine genügend starke Kopplung sinnvoll ist, beschränkt unsere Auswertungsvorschrift der Gültigkeitsbereich nicht über den FRÖHLICHschen Rahmen hinaus.

Neben dem Energie-Erwartungswert haben wir den Strom-Erwartungswert berechnet, der sich praktisch zu dem FRÖHLICHschen Werte

$$\frac{e}{m} \cdot \hbar K$$

ergab.

Während die bisherigen Ergebnisse eine Verbesserung und Verfeinerung des FRÖHLICHschen Modells brachten, die es jedoch gerade in seinen wichtigen Zügen (insbesondere Energielücke!) nicht antasten, so weisen die folgenden Untersuchungen doch noch auf eine gewisse Unsicherheit hin, die dem Modell (auch in unserer Form) noch anhaftet. Um uns einen Einblick in die Güte der erreichten Näherung zu verschaffen, betrachten wir Überlappungsintegrale zwischen den verschiedenen Zuständen sowie die Matrixelemente:

$$\left\langle \int \Psi_1^* H \Psi_2 \, d x_1 \ldots d x_N \right\rangle. \tag{16}$$

Da besonders die Güte des Grundzustandes interessiert, spezialisieren wir unsere Betrachtungen auf die Übergangselemente zwischen dem Grundzustand und den angeregten Zuständen mit $K = 0$. Von denjenigen Zuständen, die sich an den Grundzustand anschließen und eine K-Zahl $\neq 0$ besitzen, wissen wir bereits, daß sie in Strenge auf dem Grundzustand orthogonal sind, wie auch die entsprechenden Matrixelemente (16) verschwinden. Im folgenden brauchen wir also nur noch solche angeregten Zustände zu betrachten, in denen ein Elektron oder mehrere die Lücke übersprungen haben. Das Ergebnis der Berechnung der Überlappungsintegrale und Matrixelemente zwischen diesen Zuständen und dem Grundzustand läßt sich qualitativ ebenso schnell gewinnen wie die oben abgeleitete Größenordnung der Energieabsenkung.

Dazu denken wir uns in dem betrachteten *Gesamt*überlappungsintegral

$$\langle \int \Psi_1^* \Psi_2 \, d x_1 \ldots d x_N \rangle \tag{17}$$

die Linearkombination (10) eingesetzt und den Integranden nach der Strecke η, um die die Determinanten gegeneinander verschoben sind, entwickelt. Für $\eta = 0$ erhalten wir exakt Null, da die unverschobenen Determinanten, deren eine den FRÖHLICHschen Grundzustand darstellt, während die andere noch Elektron-Loch-Paare enthält, aufeinander orthogonal sind. Die nächste nichtverschwindende Ordnung in der Potenzreihenentwicklung ist dann, wie die Rechnung zeigt, $1/N$. Das gesamte Matrixelement ist also von der Größenordnung $1/N$.

Untersuchen wir entsprechend das Matrixelement (16), so gibt die Integration über die unverschobenen Determinanten, wie sich genauer zeigen läßt, Null, während bei der nächsten Ordnung $1/N$ noch die Summanden des HAMILTON-Operators einen Beitrag der Größenordnung N liefern, so daß hier die Matrixelemente insgesamt die Größenordnung N^0 haben, und, wie die genauere Rechnung zeigt

$$\sim |\beta| = 4 e^{-3/2 F \nu}$$

sind.

Abschließend müssen wir daher feststellen, daß von den angeregten Zuständen aus noch eine erhebliche Übergangswahrscheinlichkeit zum Grundzustand besteht. Da es außerdem sehr viele angeregte Zustände gibt, läßt sich die Auswirkung der verbliebenen „Störung" nur schwer übersehen, so daß die Entwicklung weiterer Methoden zur Behandlung des FRÖHLICHschen Modells sehr wünschenswert erscheint.

Herrn Professor Dr. H. VOLZ bin ich für mehrere wertvolle Anregungen wie auch interessante Diskussionen zu großem Dank verpflichtet.

Desgleichen habe ich Herrn Professor Dr. F. HUND sehr für das der Arbeit entgegengebrachte Interesse zu danken.

Anhang

Der Erwartungswert der Energie (11)

Zu seiner Berechnung müssen wir bilden

$$E = \frac{\int \langle \Psi^* H \Psi \rangle \, d x_1 \ldots d x_N}{\int \langle \Psi^* \Psi \rangle \, d x_1 \ldots d x_N}. \tag{A.1}$$

Da der Nenner als Spezialfall $H \equiv 1$ aus dem Zähler hervorgeht, fassen wir gleich den Zähler ins Auge und setzen in ihm die genaue Lösungsform (10) ein, wobei wir die Integration über ξ_2 gleich nach vorne ziehen:

$$\left.\begin{aligned} \langle \int_{\xi_1} \int_{\xi_2} \int_{x_1} \cdots \int_{x_N} & e^{-iK\xi_1 + iK\xi_2} D^*(\xi_1) \, \chi_w^+ (b_w^+ e^{-iw\xi_1}) \, \chi_{-w}^+ (b_{-w}^+ e^{iw\xi_1}) \times \\ & \times H D(\xi_2) \, \chi_w (b_w^+ e^{-iw\xi_2}) \, \chi_{-w} (b_{-w}^+ e^{iw\xi_2}) \, d\xi_1 \, d\xi_2 \, d x_1 \ldots d x_N. \end{aligned}\right\} \tag{A.2}$$

Wir zerlegen nun H gemäß (1) in seine einzelnen Bestandteile und beginnen mit der Berechnung des von $\sum_j H_{\mathrm{El}}(x_j)$ herrührenden Ausdrucks.

1. Berechnung von

$$\int \left\langle \Psi^* \sum_j H_{\mathrm{El}}(x_j)\, \Psi \right\rangle dx_1 \ldots dx_N\, d\xi_1\, d\xi_2. \tag{A.3}$$

Wir untersuchen als erstes die Integration über die Elektronenkoordinaten und betrachten hierzu die Integrale

$$\int \Psi^*_{k'}(x-\xi_1)\, \Psi_k(x-\xi_2)\, dx, \tag{A.4}$$

die sich bei Ausmultiplikation der Determinanten ergeben. Setzen wir hierin für $\psi(x-\xi)$ die bekannte Blochsche Funktionsform ein:

$$\int e^{-ik'(x-\xi_1)}\, u^*_{k'}(x-\xi_1)\, e^{ik(x-\xi_2)}\, u_k(x-\xi_2)\, dx,$$

so folgt auf bekanntem Wege sofort, daß das Integral für $k \neq k'$ bei beliebigen ξ_1 und ξ_2 verschwindet. Auf Grund dieser Orthogonalitätseigenschaft erhalten wir:

$$\left.\begin{aligned} &\int_{x_1} \cdots \int_{x_N} D^*(\xi_1) \sum_j H_{\mathrm{El}}(x_j)\, D(\xi_2)\, dx_1 \ldots dx_N \\ &= \prod_k \int \Psi^*_k(x-\xi_1)\, \Psi_k(x-\xi_2)\, dx \cdot \sum_{k'} \frac{\int \Psi^*_{k'}(x-\xi_1)\, H_{\mathrm{El}}\, \Psi_{k'}(x-\xi_2)\, dx}{\int \Psi^*_{k'}(x-\xi_1)\, \Psi_{k'}(x-\xi_2)\, dx}. \end{aligned}\right\} \tag{A.5}$$

Wir berechnen nun das Matrixelement zwischen den Gitterschwingungsfunktionen

$$\left\langle \chi^+_w(b^+_w e^{-iw\xi_1})\, \chi_w(b^+_w e^{-iw\xi_2}) \right\rangle \tag{A.6}$$

und entsprechend das für die zweite Gitterwelle mit dem Ausbreitungsvektor $-w$, wobei wir die Lösung von Gl. (3) in der folgenden Form verwenden:

$$\chi_w(b^+_w) = e^{(i\gamma/\hbar w)\, b^+_w}\, \Phi_0 \quad \text{mit} \quad \gamma = -N D e^{\overline{-iwx}} \tag{A.7}$$

und

$$\chi_{-w}(b^+_{-w}) = e^{-(i\gamma^*/\hbar\omega)\, b^+_{-w}}\, \Phi_0. \tag{A.8}$$

Zur Berechnung von (A.6) denken wir uns die Exponentialfunktionen eingesetzt und jede für sich in eine Potenzreihe nach b_w bzw. b^+_w entwickelt. Unter Beachtung, daß $\langle \Phi_0\, b^n\, b^{+m}\, \Phi_0 \rangle = m!\, \delta_{nm}$ ist, erhalten wir dann wieder eine einfache Reihe, die sich aufsummieren läßt zu:

$$e^{(|\gamma|^2/\hbar^2\omega^2)\exp(iw(\xi_1-\xi_2))}. \tag{A.9}$$

Dieser Ausdruck stellt das Matrixelement (A.6) dar; entsprechend ergibt sich das Matrixelement der zweiten Gitterwelle zu

$$e^{(|\gamma|^2/\hbar^2\omega^2)\exp(-iw(\xi_1-\xi_2))}. \tag{A.10}$$

Setzen wir diese Ausdrücke (A.9) und (A.10) wie auch unser Zwischenergebnis (A.5) in (A.3) ein, wobei wir noch die Integrationsvariable x in $x+\xi_2$ abändern, so erhalten wir schließlich:

$$\left.\begin{aligned} &\int_{\xi_1}\int_{\xi_2} e^{-iK\eta} \prod_k \int \Psi^*_k(x-(\xi_1-\xi_2))\, \Psi_k(x)\, dx \times \\ &\times \sum_{k'} \frac{\int \Psi^*_{k'}(x-(\xi_1-\xi_2))\, H_{\mathrm{El}}(x)\, \Psi_{k'}(x)\, dx}{\int \Psi^*_{k'}(x-(\xi_1-\xi_2))\, \Psi_{k'}(x)\, dx}\, e^{(2|\gamma|^2/\hbar^2\omega^2)\cos w\eta}\, d\xi_1\, d\xi_2. \end{aligned}\right\} \tag{A.11}$$

Da in dem Integral nur die Differenz $\eta = \xi_1 - \xi_2$ auftritt, führen wir zweckmäßigerweise diese Differenz η als neue Variable und etwa $\zeta = \xi_1 + \xi_2$ als zweite neue

Variable ein. Wie sich mit Hilfe der Periodizitätseigenschaft des Integranden in η leicht zeigen läßt, sind nun die Integrationsgrenzen $\eta = -\frac{l_0}{2}$ und $\eta = +\frac{l_0}{2}$. Die Integration über ζ gibt lediglich eine Konstante C, die bei der Quotientenbildung (A.1) herausfällt und die wir deshalb im folgenden gleich weglassen werden.

Aus (A.11) erhalten wir sofort das Normierungsintegral, indem wir $\sum_k H_{\mathrm{El}} \equiv 1$ setzen:

Nenner von (A.1) =

$$\int_\eta e^{-iK\eta} \prod_k \int \Psi_k^*(x-\eta)\, \Psi_k(x)\, dx\, e^{(2|\gamma|^2/\hbar^2\omega^2)\cos w\eta}\, d\eta. \tag{A.12}$$

2. Berechnung von

$$\left\langle \int \Psi^* H_{\mathrm{Osz}}\, \Psi\, dx_1 \ldots dx_N \right\rangle d\xi_1 \xi_2. \tag{A.13}$$

Neu ist hier lediglich die Berechnung des Erwartungswertes bezüglich der Gitterschwingungen, die im Prinzip wie die Berechnung der Matrixelemente (A.6) verläuft. Als Endergebnis folgt

$$\left.\begin{aligned} &\langle \chi_w^+ (b_w^+ e^{-iw\xi_1})\, \chi_{-w}^+ (b_{-w}^+ e^{iw\xi_1})\, \{\hbar\omega\, (b_w^+ b_w + b_{-w}^+ b_{-w})\} \times \\ &\quad \times \chi_w (b_w^+ e^{-iw\xi_2})\, \chi_{-w} (b_{-w}^+ e^{iw\xi_2}) \rangle = \hbar\omega\, 2\, \frac{|\gamma|^2}{\hbar^2\omega^2} \cos w\eta\, e^{(2\gamma^2/\hbar^2\omega^2)\cos w\eta} \end{aligned}\right\} \tag{A.14}$$

und damit für den Ausdruck (A.13) (unter Weglassen von C):

$$\int_\eta e^{-iK\eta} \prod_k \int \Psi_k^*(x-\eta)\, \Psi_k(x)\, dx \cdot \frac{2|\gamma|^2}{\hbar\omega} \cos w\eta\, e^{(2|\gamma|^2/\hbar^2\omega^2)\cos w\eta}\, d\eta. \tag{A.15}$$

3. Berechnung von

$$\left.\begin{aligned} &\Big\langle \int \Psi^* \Big\{ i D_w (b_w + b_{-w}^+) \sum_j e^{iwx_j} - i D_w (b_w^+ + b_{-w}) \sum_j e^{-iwx_j} \Big\} \times \\ &\qquad\qquad \times \Psi\, dx_1 \ldots dx_N\, d\xi_1\, d\xi_2 \Big\rangle. \end{aligned}\right\} \tag{A.16}$$

Die Auswertung des von $\sum e^{iwx_j}$ herrührenden elektronischen Anteils führt auf einen Ausdruck der Form (A.3), worin statt $H_{\mathrm{El}}(x)$ zu setzen ist: $i D_w e^{iwx}$ bzw. $-i D_w e^{-iwx}$.

Für die Gitteranteile erhalten wir nach kurzer Rechnung:

$$\left.\begin{aligned} &\langle \chi_w^+ (b_w^+ e^{-iw\xi_1})\, b_w\, \chi_w (b_w^+ e^{-iw\xi_2}) \rangle \\ &\quad = (i\gamma/\hbar\omega)\, e^{-iw\xi_2}\, e^{(|\gamma|^2/\hbar^2\omega^2)\exp(iw(\xi_1-\xi_2))}, \end{aligned}\right\} \tag{A.17}$$

für das entsprechende Matrixelement mit b_w^+ an Stelle von b_w

$$= (-i\gamma^*/\hbar\omega)\, e^{iw\xi_1}\, e^{(|\gamma|^2/\hbar^2\omega^2)\exp(+iw(\xi_1-\xi_2))}, \tag{A.18}$$

für das Matrixelement zwischen χ_{-w} mit b_{-w}:

$$= (-i\gamma^*/\hbar\omega)\, e^{iw\xi_2}\, e^{(|\gamma|^2/\hbar^2\omega^2)\exp(-iw(\xi_1-\xi_2))}, \tag{A.19}$$

für das Matrixelement zwischen χ_{-w} mit b_{-w}^+:

$$= (i\gamma/\hbar\omega)\, e^{-iw\xi_1}\, e^{(|\gamma|^2/\hbar^2\omega^2)\exp(-iw(\xi_1-\xi_2))}. \tag{A.20}$$

Wir erhalten somit insgesamt für (A.16), wenn wir noch gleichzeitig die Integrationsvariable x durch $x+\xi_2$ ersetzen und gleich $\eta=\xi_1-\xi_2$ schreiben:

$$\left.\begin{aligned}\int_\eta e^{-iK\eta}\prod_k\int\Psi_k^*(x-\eta)\,\Psi_k(x)\,dx\Bigg\{\sum_{k'}\frac{\int\Psi_{k'}^*(x-\eta)\,e^{iwx}\Psi_{k'}(x)\,dx}{\int\Psi_{k'}^*(x-\eta)\,\Psi_{k'}(x)\,dx}\times\\ \times\left\{-\frac{D_w\gamma}{\hbar\omega}(1+e^{-iw\eta})\right\}+\\ +\sum_{k'}\frac{\int\Psi_{k'}^*(x-\eta)\,e^{-iwx}\Psi_{k'}(x)\,dx}{\int\Psi_{k'}^*(x-\eta)\,\Psi_{k'}(x)\,dx}\left\{-\frac{D_w\gamma^*}{\hbar\omega}(1+e^{iw\eta})\right\}\Bigg\}.\end{aligned}\right\}\quad(A.21)$$

Mit den bisherigen Resultaten (A.11), (A.12), (A.15) und (A.21) können wir für den Energie-Erwartungswert (A.1) schreiben:

$$\left.\begin{aligned}E=\frac{\int_\eta e^{-iK\eta}\prod_k S_k(\eta)\left\{\sum_{k'}\int\Psi_{k'}^*(x-\eta)\,\widetilde{H}(\eta)\,\Psi_{k'}(x)\,dx/S_{k'}(\eta)\right\}e^{\frac{2|\gamma|^2}{\hbar^2\omega^2}\cos w\eta}\,d\eta}{\int_\eta e^{-iK\eta}\prod_k S_k(\eta)\,e^{(2|\gamma|^2/\hbar^2\omega^2)\cos w\eta}\,d\eta}\\ \text{mit}\\ S_k(\eta)=\int\Psi_k^*(x-\eta)\,\Psi_k(x)\,dx\\ \text{und}\\ \widetilde{H}(\eta)=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}-e^{iwx}\frac{D_w\gamma}{\hbar\omega}(1+e^{-iw\eta})-e^{-iwx}\frac{D_w\gamma^*}{\hbar\omega}(1+e^{iw\eta})+\\ +\frac{1}{N}\frac{2|\gamma|^2}{\hbar\omega}\cos w\eta.\end{aligned}\right\}\quad(A.22)$$

Reihenentwicklung des Energie-Erwartungswertes nach fallenden Potenzen von N
(N = Elektronenzahl)

Bei der weiteren Auswertung des Ausdruckes (A.22) benutzen wir von den Überlappungsintegralen (A.4) die Eigenschaft, daß sie nur für $\eta=0$ gleich Eins, sonst aber für $-\frac{l_0}{2}\leq\eta<0<\eta\leq\frac{l_0}{2}$ kleiner als Eins sind. Das Gesamtprodukt aus diesen $S_k(\eta)$ hat also bei einer genügend großen Zahl von Faktoren eine Wirkungsweise ganz ähnlich wie etwa eine δ-Funktion. Am stärksten trägt die Stelle $\eta=0$ bei, dann weit schwächer die benachbarten Stellen und zwar voraussichtlich um so weniger, je größer N ist. Es liegt also nahe, den Integranden nach fallenden Potenzen von N zu entwickeln. Dazu setzen wir

$$\prod_k S_k(\eta)=e^{\sum_k\ln S_k(\eta)}\,,\qquad(A.23)$$

wofür wir, um die Größenordnung des Exponenten (N Summanden!) in Erscheinung treten zu lassen,

$$=e^{N g_1(\eta)}\qquad(A.24)$$

schreiben. Ebenso hat auch $|\gamma|^2$, das in der Exponentialfunktion in (A.7) und (A.8) auftritt, die Größenordnung N, wie man aus (2) und (5) entnimmt. Ferner müssen wir beachten, daß auch K, das mit dem Gesamtimpuls der Elektronen in enger Verbindung steht, im allgemeinen ebenfalls der Elektronenzahl proportional anzusetzen ist: $K=N\widetilde{K}$. Kürzen wir schließlich die geschweifte Klammer in (A.22):

$$\left\{\sum_k\frac{1}{S_k(\eta)}\cdot\int\Psi_k^*(x-\eta)\,\widetilde{H}(\eta)\,\Psi_k(x)\,dx\right\}$$

durch $f(\eta)$ ab, so können wir den Zähler von (A.22) in der Form

$$\int_\eta e^{-iN\tilde{K}\eta+Ng(\eta)} f(\eta)\, d\eta, \qquad g(\eta) = \frac{1}{N}\sum_k \ln S_k(\eta) + d\cos w\eta \tag{A.25}$$

schreiben.

Wir entwickeln nun $g(\eta)$ an der Stelle a:

$$g(\eta) = g(a) + g'(a)(\eta - a) + \frac{1}{2} g''(a)(\eta - a)^2 + \cdots \tag{A.26}$$

und wählen a so, daß in der Exponentialfunktion in (A.25) das in η lineare Glied verschwindet, also daß

$$-i\tilde{K}N + Ng'(a) = 0 \tag{A.26a}$$

ist. Führen wir noch die Variablen $\xi = \sqrt{N}(\eta - a)$ ein, so erhalten wir für (A.25) schließlich:

$$e^{N(g(a) - g'(a)a)} \frac{1}{\sqrt{N}} \int e^{\frac{1}{2!} g''(a)\xi^2 + \frac{1}{3!}\frac{1}{\sqrt{N}} g'''(a)\xi^3 + \frac{1}{4!} g^{\mathrm{IV}}(a)\frac{1}{N}\xi^4} f\left(\frac{\xi}{\sqrt{N}} + a\right) d\xi. \tag{A.27}$$

Der Nenner im Ausdruck für den Energie-Erwartungswert (A.22) geht aus (A.27) dadurch hervor, daß wir $f \equiv 1$ setzen. Kürzen wir endlich noch einen Teil des Integranden, nämlich

$$e^{\frac{1}{3!}\frac{1}{\sqrt{N}} g'''(a)\xi^3 + \frac{1}{4!} g^{\mathrm{IV}}(a)\frac{1}{N}\xi^4 + \cdots}$$

mit $h(\xi^2, \eta - a)$ [wegen $\xi = \sqrt{N}(\eta - a)$!] ab, so erhalten wir insgesamt für (A.22)

$$\frac{\int e^{\frac{1}{2} g''(a)\xi^2} h(\xi^2, \eta - a) f(\eta)\, d\xi}{\int e^{\frac{1}{2} g''(a)\xi^2} h(\xi^2, \eta - a)\, d\xi}. \tag{A.28}$$

Die Abhängigkeit dieses Gesamtausdruckes von N steckt implizit in η $\left(\text{wegen } (\eta - a) = \frac{\xi}{\sqrt{N}}\right)$, so daß unsere angekündigte Entwicklung nach fallenden Potenzen von N, genauer: von $\sqrt{N}$, in der Entwicklung des Integranden (sowohl im Zähler wie auch im Nenner) nach Potenzen von $(\eta - a)$ besteht. Nach kurzer Zwischenrechnung liefert diese Entwicklung, die wir nach dem Gliede $1/N$ abbrechen:

$$f(a) + \frac{1}{N}\frac{g'''(a)}{4(g''(a))^2}\left(\frac{df}{d\eta}\right)_{\eta=a} + \frac{1}{N}\frac{1}{2(-g''(a))}\left(\frac{d^2 f}{d\eta^2}\right)_{\eta=a}. \tag{A.29}$$

Unsere Aufgabe, den Erwartungswert der Energie zu berechnen, ist damit auf die Berechnung der Ausdrücke

$$f(a), \quad \left(\frac{df}{d\eta}\right)_a, \quad \left(\frac{d^2 f}{d\eta^2}\right)_a, \quad g''(a), \quad g'''(a)$$

reduziert. Um den weiteren Rechnungsgang nicht zu sehr zu belasten, beschränken wir unsere weitere Rechnung zunächst auf die Bestimmung der Energie des Grundzustandes. Hier ist $K = 0$; außerdem gehören, im FRÖHLICHschen Bilde gesprochen, alle Funktionen $\Psi_k(x)$ dem untersten vollen Bande an.

Energie des Grundzustandes

a) Berechnung von $g'(0)$, $g''(0)$ und $g'''(0)$.

Nach der Definition (A.25) ist

$$g(\eta) = \frac{1}{N}\left\{\sum_k \ln S_k(\eta) + \frac{2|\gamma|^2}{\hbar^2\omega^2}\cos w\eta\right\}. \tag{A.30}$$

Durch Differentiation nach η erhalten wir daraus sofort:

$$g'(0) = \frac{1}{N} \sum_k S'_k(0), \tag{A.31}$$

$$g''(0) = \frac{1}{N} \left\{ \sum_k (S''_k(0)) - (S'_k(0))^2 - \frac{2|\gamma|^2}{\hbar^2 \omega^2} w^2 \right\}, \tag{A.32}$$

$$g'''(0) = \frac{1}{N} \left\{ \sum_k (S'''_k(0)) - 3 S'_k(0)\, S''_k(0) + 2 (S'_k(0))^3 \right\}. \tag{A.33}$$

Auf Grund der speziellen Form von $S_k(\eta) = \int \Psi_k^*(x-\eta)\, \Psi_k(x)\, dx$ können wir die Differentiation nach η nun unter dem Integral in eine nach x verwandeln:

$$S'_k(\eta) = \int \frac{d}{d\eta} \Psi_k^*(x-\eta)\, \Psi_k(x)\, dx = \int \left(-\frac{d}{dx} \Psi_k^*(x-\eta) \right) \Psi_k(x)\, dx. \tag{A.34}$$

$S'_k(0)$ stellt also, bis auf den Faktor $\hbar/i$ den Erwartungswert des Impulses dar. Da bei einem vollbesetzten Bande der Gesamtimpuls verschwindet, folgt sofort:

$$g'(0) = 0. \tag{A.35}$$

Auf ganz ähnliche Weise ergibt sich auch, daß

$$g'''(0) = 0. \tag{A.36}$$

Führen wir die Differentiation von $S_k(\eta)$ nach η auch bei den höheren Ableitungen in eine nach x über, so erhalten wir für $g''(0)$:

$$g''(0) = \frac{1}{N} \left\{ \sum_k \left(\int \frac{d^2}{dx^2} \Psi_k^* \Psi_k\, dx - \left(\int \frac{d}{dx} \Psi_k^* \cdot \Psi_k\, dx \right)^2 \right) - \frac{2|\gamma|^2}{\hbar^2 \omega^2} w^2 \right\}. \tag{A.37}$$

Wie sich leicht allgemein zeigen läßt, ist die Summe über k stets negativ; eine notwendige Voraussetzung für die Konvergenz des Integrals in (A.28) ist also erfüllt*.

Berechnung von $f(0)$ und $f''(0)$

Für $f(0)$ erhalten wir unmittelbar aus der Definition (A.27):

$$f(0) = \sum_k \frac{\int \Psi_k^*(x)\, \widetilde{H}\, \Psi_k(x)\, dx}{\int \Psi_k^*(x)\, \Psi_k(x)\, dx}. \tag{A.38}$$

Dies ist aber einfach der von Fröhlich schon mit seinem Ansatz berechnete Energie-Erwartungswert.

Von Interesse ist für uns also nur noch die Korrektur, also insbesondere die Berechnung von $f''(0)$ mit dem Summenglied

$$\left(\frac{d^2}{d\eta^2} \frac{\int \Psi_k^*(x-\eta)\, \widetilde{H}(\eta)\, \Psi_k(x)\, dx}{\int \Psi_k^*(x-\eta)\, \Psi_k(x)\, dx} \right)_{\eta=0}. \tag{A.39}$$

Da sich das in (A.22) definierte $\widetilde{H}(\eta)$ für $\eta = 0$ nur um konstante Zusätze von dem in (6.4) stehenden H_{El} unterscheidet, ist $\psi_k(x)$ auch Eigenfunktion zu $\widetilde{H}(0)$. Unter Berücksichtigung dieser Tatsache ergibt sich nach kurzer Rechnung unter Benutzung der Abkürzungen: $\frac{d}{d\eta} \Psi^* = \Psi^*_\eta$, $\frac{d\widetilde{H}}{d\eta} = \widetilde{H}_\eta, \ldots$

$$2 \int \Psi^*_{k,\eta} H_\eta \Psi_k\, dx + \int \Psi_k^* H_{\eta\eta} \Psi_k\, dx - 2 \int \Psi_k^* H_\eta \Psi_k\, dx \cdot \int \Psi^*_{k,\eta} \Psi_k\, dx \Big|_{\eta=0}. \tag{A.40}$$

---

* Wie eine eingehende Untersuchung zeigte, ist die Konvergenz des Integrals wie auch die der Reihenentwicklung in (A.29) sichergestellt.

Summieren wir nun über die k-Zahlen eines vollen Bandes, so heben sich, wie im einzelnen verfolgt werden kann, wegen des paarweisen Auftretens von entgegengesetzt laufenden Wellen noch einige Beiträge weg, so daß wir als Endergebnis erhalten:

$$f''(0) = \sum_k \int \Psi_k^* \left(\frac{d}{dx} \widetilde{H}_\eta\right) \Psi_k \, dx + \sum_k \int \Psi_k^* H_{\eta\eta} \Psi_k \, dx. \tag{A.41}$$

Wir haben nun die Berechnung des Erwartungswertes für die Energie so weit vorangetrieben, daß wir nun nur noch die explizite Form der Ψ_k einzusetzen brauchen. Wir verwenden dazu die FRÖHLICHsche Näherung, der die Ψ_k mit Hilfe der Störungstheorie bestimmte.

Explizite Berechnung von $g''(0)$ und $f''(0)$ unter Verwendung der FRÖHLICH*schen Näherung für Ψ_k*

a) $g''(0)$: Die Summation über k in (A.32) wurde in eine Integration verwandelt, die elementar ausführbar ist und im Endergebnis liefert:

$$g''(0) = -\frac{m}{\hbar^2} \zeta \pi |\beta| + \text{höhere Potenzen in } \beta. \tag{A.42}$$

b) $f''(0)$: Mit den in (A.22) angegebenen Bestandteilen von $\widetilde{H}(\eta)$ erhalten wir:

$$\begin{array}{lll} & H_{\text{Osz}} & + H_{\text{El}} + H_w \\ \dfrac{d^2}{dx\,d\eta} \widetilde{H}(\eta)|_{\eta=0} = & 0 & - i D_w e^{i w x} \dfrac{\gamma^*}{\hbar\omega} w^2 + i D_w e^{-i w x} \dfrac{\gamma}{\hbar\omega} w^2 \\ \dfrac{d^2}{d\eta^2} \widetilde{H}(\eta)|_{\eta=0} = & -\dfrac{1}{N} \dfrac{2|\gamma|^2}{\hbar\omega} w^2 & 0 + i D_w e^{i w x} \dfrac{\gamma^*}{\hbar\omega} w^2 - i D_w e^{-i w x} \dfrac{\gamma}{\hbar\omega} w^2. \end{array}$$

also für (A.41):

$$-\frac{2|\gamma|^2}{\hbar\omega} w^2. \tag{A.43}$$

Fassen wir unsere bisherigen Ergebnisse zusammen:

Die Berechnung des Energie-Erwartungswertes (A.1) wurde in den Abschnitten a bis c auf den noch allgemeinen Ausdruck (A.22) reduziert, der durch eine geeignete Entwicklung nach fallenden Potenzen von N zu der Form (A.29) vereinfacht wurde. Unter vorläufiger Beschränkung auf den Grundzustand ($K = 0$, alle Elektronen im „unteren Band") wurden $f(0)$, $f'(0)$, $f''(0)$, $g(0)$, $g'(0)$, $g''(0)$ berechnet. Setzen wir die Ergebnisse (A.42, 43) in (A.29) ein, so erhalten wir für den Energie-Erwartungswert schließlich:

$$E = E_{\text{FRÖHLICH}} - \frac{1}{N} \frac{|\gamma|^2 w^2 \hbar}{\pi |\beta| m \omega \zeta}. \tag{A.44}$$

Zur Diskussion dieses Endergebnisses brauchen wir den Zusammenhang zwischen den verschiedenen Konstanten. Nach FRÖHLICH ist

$$|\beta| = 4 e^{-3/2 F \nu}, \tag{A.45}$$

wobei ν die Elektronendichte darstellt und F mit der in (1) eingeführten Kopplungskonstanten D_w durch

$$D_w^2 = \frac{4}{3} \frac{F \nu}{N} \zeta \hbar \omega \tag{A.46}$$

verknüpft ist. γ hatten wir in (A.7) eingeführt: $\gamma = -N D_w \overline{e^{-iwx}}$. Darin berechnet sich nach FRÖHLICH $\overline{e^{-iwx}}$ näherungsweise zu $\frac{i\beta^*}{2} \ln \frac{4}{|\beta|}$. Unter Beachtung von (A.45) und (A.46) finden wir:

$$\frac{|\gamma|^2}{N} = 12\zeta\hbar\omega\, e^{-\frac{3}{F\nu}} \frac{1}{F\nu} \tag{A.47}$$

und damit für die gesamte Energieabsenkung in (A.44):

$$\Delta E = -\frac{3\hbar^2 w^2}{m} \frac{e^{-\frac{3}{2F\nu}}}{F\nu}, \tag{A.48}$$

die im Text unter Gl. (13) diskutiert wurde.

Berechnung der Energie für $K \neq 0$

Wir berechnen nun die Energie der stromtragenden Zustände, in denen die Gesamtheit der Elektronen am Stromtransport beteiligt ist. Im FRÖHLICHschen Bilde sind das die Zustände, in denen weiterhin alle Zustände des untersten Energiebandes besetzt sind. Wir gehen hier gleich von der Formel (A.29) aus. Dabei beschränken wir uns sofort auf die Berechnung des Gliedes mit der Größenordnung N, da das nächste Glied (Größenordnung Eins) — wenigstens in der nullten Potenz von K die gleiche Energieabsenkung wie (A.48) liefert. Das noch für (A.29) zu berechnende $f(a)$ finden wir aus der Reihenentwicklung:

$$f(a) = f(0) + \frac{df}{da}\, a + \frac{1}{2} \frac{d^2 f}{da^2}\, a^2 + \cdots$$

mit

$$\frac{df}{da} = \sum_k \int \Psi_k^* \widetilde{H}_\eta \Psi_k \, dx \Big|_{\eta=0} = i w \frac{D_w}{\hbar\omega} \gamma N \overline{e^{iwx}} - i w \frac{D_w}{\hbar\omega} \gamma^* \overline{e^{-iwx}} N = 0$$

und

$$\frac{d^2 f}{da^2} = -\frac{2|\gamma|^2}{\hbar^2\omega^2} w^2.$$

a^2 ist, wie aus (A.26a) folgt, durch $-\frac{\widetilde{K}^2}{(g''(0))^2}$ gegeben. Wir finden dann nach kurzen Umformungen insgesamt für die Energieänderung für $K \neq 0$ gegenüber dem Grundzustand

$$\approx \frac{1}{2} \frac{d^2 f}{da^2} a^2 = \frac{N}{\pi^2} \frac{1}{F\nu} \frac{\hbar^2}{2m} \widetilde{K}^2 .$$

Berechnung des Stromes

Wir betrachten die gleichen Zustände wie eben und dürfen uns wieder auf die Berechnung des Beitrages von der Größenordnung N beschränken, da hier die weiteren Glieder pro Elektron nur einen Beitrag $1/N$ liefern würden. Formal können wir in allen unseren Rechnungen bis zur Formel (A.29) H durch $\frac{\hbar}{i} \sum_j \frac{d}{dx_j}$ ersetzen und erhalten dann in nullter Näherung:

$$f(a) = \sum_{k'} \frac{\hbar}{i} \frac{\int \Psi_{k'}^*(x-a) \frac{d}{dx} \Psi_{k'}(x)\, dx}{S_{k'}(a)}$$

und bei Reihenentwicklung nach a:

$$= \sum_{k'} \frac{\hbar}{i} \int \Psi_{k'}^*(x) \frac{d}{dx} \Psi_{k'}(x)\, dx + \sum_{k'} \frac{\hbar}{i} (-a) \{\cdots\}, \qquad a \approx \frac{i\widetilde{K}}{g''(0)}$$

mit

$$\{\cdots\} = \int \frac{d}{dx} \Psi_{k'}^*(x) \frac{d}{dx} \Psi_{k'}(x)\, dx -$$

$$- \left(\int \Psi_{k'}^*(x) \frac{d}{dx} \Psi_{k'}(x)\, dx\right)\left(\int \frac{d}{dx} \Psi_{k'}^*(x)\, \Psi_{k'}(x)\, dx\right)$$

$$= - \int \frac{d^2}{dx^2} \Psi_{k'}^* \Psi_k(x)\, dx + \left(\int \frac{d}{dx} \Psi_{k'}^*(x)\, \Psi_{k'}(x)\, dx\right)^2.$$

Da die Summe über den Klammerausdruck nach Formel (A.32) $= -Ng''(0)$ ist, finden wir schließlich für den Gesamtstrom:

$$S = N\hbar\widetilde{K} + 0(N^0).$$

Die Energie höherer Zustände

Wir untersuchen abschließend die Energie solcher Gesamtzustände, bei denen im Rahmen des „self-consistent-field"-Verfahrens von FRÖHLICH ein Elektron-Loch-Paar gebildet wurde. Der Einfachheit zuliebe beschränken wir uns hier auf den Fall $K = 0$, wählen als Ausgangspunkt Formel (A.29) von S. 566 und berechnen der Reihe nach die einzelnen Glieder:

$f(0)$ ist der Energiewert, wie ihn FRÖHLICH erhält. Für den tiefsten angeregten Zustand ist dieser Energiewert um die Energielücke W höher als die Energie des Grundzustandes. Im zweiten Gliede in (A.29):

$$\frac{1}{4N} \frac{g'''(0)}{g''(0)^2} \frac{df}{d\eta}\bigg|_0 \tag{A.49}$$

ist, wie sich leicht nachweisen läßt, $\left.\frac{df}{d\eta}\right|_0$ höchstens von der Größenordnung N. $g'''(0)$ hingegen verschwindet mit $1/N$ so daß der gesamte Ausdruck (A.49) mit $N \to \infty$ nach Null geht. Schreiben wir schließlich im letzten Gliede in (A.29):

$$\frac{1}{N} \frac{1}{2(-g''(a))} \left(\frac{d^2 f}{d\eta^2}\right) \tag{A.50}$$

für f und entsprechend für die Ableitungen

$$\sum_{k'} = \sum_{\text{volles Band}} + \sum_{\text{Elektron-Loch}},$$

so erkennt man unmittelbar, daß in (A.50) der Beitrag des Elektron-Loch-Paares mit $N \to \infty$ verschwindet, während der Beitrag „volles Band" die schon bekannte Energieabsenkung (A.48) liefert.

Wir können damit hinsichtlich der angeregten Zustände feststellen, daß sie genau um den gleichen Energiebetrag tiefer als die von FRÖHLICH berechneten angeregten Zustände liegen wie schon der von uns angegebene Grundzustand tiefer als der von FRÖHLICH konstruierte lag.

Eine Erweiterung der Betrachtungen auf den Fall $\widetilde{K} \neq 0$ zeigt auf Grund der gleichen Schlüsse wiederum dieses Ergebnis.

Zeitschrift für Physik, Bd. 146, S. 571—587 (1956)

Aus dem Institut für Theoretische Physik der Universität München

Wechselwirkung eines nichtrelativistischen Teilchens mit einem skalaren Feld für mittelstarke Kopplung. III

Von

G. Höhler

(Eingegangen am 6. August 1956)

Der im ersten Teil der Arbeit vorgeschlagene Variationsansatz wird nach Kugelwellen entwickelt. Als einfachen Spezialfall diskutieren wir eingehend den Ansatz von Lee und Pines. Sein Versagen bei starker Kopplung ist in erster Linie auf das Fehlen von s-p-Korrelationen zurückzuführen. Man erkennt dies durch einen Vergleich mit der Kugelfunktionsentwicklung der in II untersuchten Linearkombinationen. Die kürzlich von Gross angegebene Näherung stellt eine Verallgemeinerung der Näherung von Lee und Pines dar, die einfach zu übersehen ist, wenn man an Stelle der üblichen Operatoren andere einführt, die statt ebener Wellen Kugelwellen erzeugen. — Die Beschränkung auf s-, p- und d-Wellen gibt für schwache und auch für starke Kopplung eine gute Näherung, sollte also auch für mittelstarke Kopplung ausreichen.

1. Berechnung des Erwartungswertes

In den ersten beiden Teilen dieser Arbeit[1,2] haben wir uns vorwiegend mit Spezialfällen unseres Variationsansatzes [I (10.3)]

$$\Phi = \int G(\mathfrak{R})\, e^{\sum_{\mathfrak{k}} F(\mathfrak{k},\mathfrak{R})\, b_{\mathfrak{k}}^{+}}\, d\mathfrak{R}\, \Phi_0 \tag{1.1}$$

beschäftigt. Wir beginnen nun die Untersuchung des allgemeinen Falles mit der Berechnung des Erwartungswertes

$$E = \frac{(\Phi, \mathcal{H}\Phi)}{(\Phi, \Phi)}. \tag{1.2}$$

Zunächst interessieren wir uns für die Energie des Grundzustandes des Polarons, setzen also im Hamilton-Operator [I (3.3)] $\mathfrak{W}' = 0$ und in (1.1) für $G(\mathfrak{R})$ die reelle Funktion $\psi(R)$.

Das Normierungsintegral lautet

$$(\Phi, \Phi) = \int \psi(R')\, \psi(R'')\, e^{I(\mathfrak{R}', \mathfrak{R}'')}\, d\mathfrak{R}'\, d\mathfrak{R}'', \tag{1.3}$$

denn es gilt

$$\left(e^{\sum_{\mathfrak{k}'} F(\mathfrak{k}', \mathfrak{R}')\, b_{\mathfrak{k}'}^{+}}\, \Phi_0,\; e^{\sum_{\mathfrak{k}''} F(\mathfrak{k}'', \mathfrak{R}'')\, b_{\mathfrak{k}''}^{+}}\, \Phi_0\right) = e^{I(\mathfrak{R}', \mathfrak{R}'')} \tag{1.4}$$

---

[1] Höhler, G.: Z. Physik **140**, 192 (1955). Als I zitiert.

[2] Höhler, G.: Z. Physik **146**, 372 (1956). Als II zitiert.

mit der Abkürzung

$$l(\mathfrak{R}', \mathfrak{R}'') = \sum_{\mathfrak{k}} F^*(\mathfrak{k}, \mathfrak{R}') F(\mathfrak{k}, \mathfrak{R}'') . \tag{1.5}$$

Für die drei Anteile im Hamilton-Operator

$$\left.\begin{aligned} \mathcal{H} = \sum b_{\mathfrak{k}}^+ b_{\mathfrak{k}} - i g \sqrt{\frac{4\pi}{V}} \sum \frac{1}{k} (b_{\mathfrak{k}} - b_{\mathfrak{k}}^+) + \\ + \sum k^2 b_{\mathfrak{k}}^+ b_{\mathfrak{k}} + \sum (\mathfrak{k}, \mathfrak{k}') b_{\mathfrak{k}}^+ b_{\mathfrak{k}'}^+ b_{\mathfrak{k}} b_{\mathfrak{k}'} . \end{aligned}\right\} \tag{1.6}$$

Gitterenergie, Wechselwirkungsenergie (erste Zeile) und kinetische Energie des Elektrons (zweite Zeile) finden wir mit

$$[b_{\mathfrak{k}'}, e^{\sum F(\mathfrak{k}, \mathfrak{R}) b_{\mathfrak{k}}^+}] = F(\mathfrak{k}', \mathfrak{R}) e^{\sum F(\mathfrak{k}, \mathfrak{R}) b_{\mathfrak{k}}^+} \tag{1.7}$$

Integrale der Form (1.3), die im Integranden als weiteren Faktor

$$l(\mathfrak{R}', \mathfrak{R}''), \tag{1.8}$$

$$-i g \sqrt{\frac{4\pi}{V}} \sum_{\mathfrak{k}} \frac{1}{k} [F(\mathfrak{k}, \mathfrak{R}'') - F^*(\mathfrak{k}, \mathfrak{R}')], \tag{1.9}$$

$$\sum_{\mathfrak{k}} k^2 F^*(\mathfrak{k}, \mathfrak{R}') F(\mathfrak{k}, \mathfrak{R}'') + \sum_{\mathfrak{k}, \mathfrak{k}'} (\mathfrak{k}, \mathfrak{k}') F^*(\mathfrak{k}, \mathfrak{R}') F^*(\mathfrak{k}', \mathfrak{R}') F(\mathfrak{k}, \mathfrak{R}'') F(\mathfrak{k}', \mathfrak{R}'') \tag{1.10}$$

enthalten. Die Berechnung des Erwartungswertes, die im allgemeinen bei der Umordnung der Operatoren auf Schwierigkeiten stößt, ist damit für unsern Ansatz auf mehrfache Integrationen zurückgeführt.

2. Entwicklung nach Kugelflächenfunktionen

Da eine direkte Berechnung der besten Funktionen ψ und F nicht möglich ist, verwenden wir ein systematisches Näherungsverfahren, indem wir F in eine Reihe entwickeln und nach einigen Termen abbrechen. Wir haben die Entwicklung nach Kugelflächenfunktionen gewählt, weil bei der Bildung des Erwartungswertes die Winkelintegrationen dann relativ einfach ausführbar sind. Außerdem werden wir sehen, daß bei schwacher Kopplung s-Funktionen, bei starker Kopplung s-, p- und d-Funktionen genügen, um Übereinstimmung des jeweils ersten Terms einer Entwicklung nach steigenden bzw. fallenden Potenzen von g mit dem ersten Term einer entsprechenden Entwicklung der exakten Energie des Grundzustandes zu erreichen.

Wir definieren die Kugelflächenfunktionen für positive und negative m durch[3]

$$\left.\begin{aligned} Y_{lm}(\vartheta, \varphi) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \mathcal{P}_{lm} e^{im\varphi}; \quad \mathcal{P}_{lm} = \sqrt{\frac{2l+1}{2} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}}\, P_l^m; \\ P_l^m(x) &= \frac{(1-x^2)^{m/2}}{2^l l!} \frac{d^{l+m}}{d x^{l+m}} (x^2-1)^l; \quad x = \cos\vartheta. \end{aligned}\right\} \tag{2.1}$$

Die Orthonormierungsrelation und die Vollständigkeitsrelation lauten (Summationen über m gehen hier und später stets von $-l$ bis $+l$)

$$\left.\begin{aligned} &\int Y_{lm}^*(\vartheta, \varphi)\, Y_{l'm'}(\vartheta, \varphi) \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi = \delta_{ll'}, \delta_{mm'}, \\ &\sum_{l,m} Y_{lm}^*(\vartheta, \varphi)\, Y_{lm}(\vartheta', \varphi') = \delta(\cos\vartheta - \cos\vartheta')\, \delta(\varphi - \varphi'). \end{aligned}\right\} \tag{2.2}$$

Wir notieren noch einige Formeln, die später benötigt werden

$$Y_{lm}^* = (-1)^m Y_{l,-m}, \tag{2.3}$$

$$\sum_m Y_{lm}^*(\vartheta, \varphi)\, Y_{lm}(\vartheta', \varphi') = Y_{l0}(0)\, Y_{l0}(\vartheta_1). \tag{2.4}$$

Dabei ist ϑ_1 der Winkel zwischen $\mathfrak{k}$ und $\mathfrak{k}'$ sowie $\mathfrak{k} = (k, \vartheta, \varphi)$, $\mathfrak{k}' = (k', \vartheta', \varphi')$. Insbesondere gilt mit $l = 1$:

$$(\mathfrak{k}, \mathfrak{k}') = k k' \cos\vartheta_1 = \frac{4\pi}{3} k k' \sum_{m=-1}^{+1} Y_{1m}(\vartheta, \varphi)\, Y_{1m}^*(\vartheta', \varphi'). \tag{2.5}$$

Die Entwicklung von F wird dadurch vereinfacht, daß keine Richtung ausgezeichnet ist ($\mathfrak{W}' = 0$), F also nur von k, R und $(\mathfrak{k}, \mathfrak{R})$ abhängen kann. Wir entwickeln nach LEGENDREschen Polynomen P_l des Winkels zwischen $\mathfrak{k}$ und $\mathfrak{R}$. Für die spätere Rechnung ist es zweckmäßig, die Winkel auf ein festes Koordinatensystem zu beziehen: $\mathfrak{k} = (k, \vartheta, \varphi)$, $\mathfrak{R} = (R, \Theta, \Phi)$. Da P_l bis auf einen Faktor mit Y_{l0} übereinstimmt, ist die Umrechnung durch (2.4) gegeben und es folgt

$$F(\mathfrak{k}, \mathfrak{R}) = 4\pi \sqrt{\frac{8\pi^3}{V}} \sum_{l,m} \hat{F}_l(k, R)\, Y_{lm}^*(\Theta, \Phi)\, Y_{lm}(\vartheta, \varphi). \tag{2.6}$$

Nun drücken wir $l(\mathfrak{R}', \mathfrak{R}'')$ durch die $\hat{F}_l$ aus (Θ_1 = Winkel zwischen $\mathfrak{R}'$ und $\mathfrak{R}''$)

$$l(\mathfrak{R}', \mathfrak{R}'') = 4\pi \sum_l (2l+1)\, P_l(\cos\Theta_1) \int k^2 \hat{F}_l^*(k, R')\, \hat{F}_l(k, R'')\, dk. \tag{2.7}$$

Bei der Wechselwirkung bleibt nur der s-Anteil stehen:

$$-i g \sqrt{8} \int [\hat{F}_0(k, R'') - \hat{F}_0^*(k, R')]\, k\, dk. \tag{2.8}$$

[3] Vgl. BETHE, H.: Handbuch der Physik, Bd. XXIV/1, S. 551 ff. 1933.

Der erste Term von (1.10) unterscheidet sich von (2.7) nur durch einen weiteren Faktor k^2 im Integranden. Bei der Berechnung des zweiten setzt man (2.5) ein und benutzt Formeln, die aus den Rekursionsformeln für die zugeordnete Kugelfunktionen folgen:

$$\left.\begin{aligned} Y_{1,\pm 1}\, Y_{lm} &= \sqrt{\frac{3}{8\pi}}\left\{\sqrt{\frac{(l\pm m+1)(l\pm m+2)}{(2l+1)(2l+3)}}\, Y_{l+1,m\pm 1} - \right. \\ &\qquad \left. - \sqrt{\frac{(l\mp m)(l\mp m-1)}{(2l+1)(2l-1)}}\, Y_{l-1,m\pm 1}\right\} \\ Y_{10}\, Y_{lm} &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\left\{\sqrt{\frac{(l+m+1)(l-m+1)}{(2l+1)(2l+3)}}\, Y_{l+1,m} + \right. \\ &\qquad \left. + \sqrt{\frac{(l+m)(l-m)}{(2l+1)(2l-1)}}\, Y_{l-1,m}\right\}. \end{aligned}\right\} \tag{2.9}$$

Dann können alle $\mathfrak{k}$- und $\mathfrak{k}'$-Winkelintegrationen ausgeführt werden. Bei den verbleibenden k-Integrationen treten nur Terme der Form $\hat{F}_l(k, R'')$ $\hat{F}^*_{l\pm 1}(k, R')$ auf, es sind also z.B. die p-Koeffizienten nur mit den s- und d-Koeffizienten verkoppelt. Da ein längerer Ausdruck entsteht, der in dieser Arbeit nicht benötigt wird, verzichten wir darauf, ihn anzugeben.

3. Der Ansatz von Lee und Pines als Spezialfall

Da Lee und Pines[4], wenn auch in anderer Weise, ebenfalls eine Zerlegung nach Kugelfunktionen vorgenommen haben, liegt die Vermutung nahe, daß ihr Ansatz als Spezialfall in (1.1) enthalten ist. Wir gehen von dem Ansatz LP (9) aus und übertragen ihn mit der Zuordnungsregel (LP, Appendix I) in unsere Schreibweise

$$\Phi_{\mathrm{LP}} = e^{\sum_{\mathfrak{k}} u\, f_{\mathrm{LP}}(k)\, b^+_{\mathfrak{k}}}\, \mathcal{F}\left\{\left(\sum_{\mathfrak{k}} \mathfrak{k}\, \frac{\sqrt{3}}{k}\, g_{\mathrm{LP}}(k)\, b^+_{\mathfrak{k}}\right)^2\right\} \Phi_0. \tag{3.1}$$

Dabei haben wir noch benutzt, daß die Funktion $F(\beta^+_i)$ in LP (9) nur von $\sum_{i=x}^{z} (\beta^+_i)^2$ abhängen kann, weil keine Richtung ausgezeichnet ist. Zur Bestimmung der besten Funktion $\mathcal{F}$ muß das Eigenwertproblem des Operators LP (10) [M und ω_2 s. (3.18)]

$$\omega_2 \beta^+ \beta + M u^2 (\beta + \beta^+)^2 \tag{3.2}$$

gelöst werden. Lee und Pines haben nur die Energie des Grundzustandes angegeben, nicht aber den Zustandsvektor.

Um ihn zu bestimmen, führen wir durch eine lineareTransformation mit reellen C_i neue Operatoren ζ^+, ζ ein

$$\zeta^+ = C_1 \beta + C_2 \beta^+; \qquad \zeta = C_2 \beta + C_1 \beta^+, \tag{3.3}$$

[4] Lee, T., u. D. Pines: Phys. Rev. 92, 883 (1953). Als LP zitiert.

die denselben Vertauschungsrelationen genügen wie die β

$$[\zeta, \zeta^+] = [\beta, \beta^+] = 1. \tag{3.4}$$

Der Operator (3.2) nimmt die Diagonalform $D_1 \zeta^+ \zeta + D_2$ an, wenn

$$\left.\begin{aligned} C_1 = \frac{1}{2}\left(S - \frac{1}{S}\right), \quad C_2 = \frac{1}{2}\left(S + \frac{1}{S}\right) \\ S = (1 + 4 M u^2/\omega_2)^{\frac{1}{2}}. \end{aligned}\right\} \tag{3.5}$$

Es ergibt sich

$$D_1 = \omega_2 S^2, \qquad D_2 = \frac{\omega_2}{2}(S^2 - 1). \tag{3.6}$$

D_2 ist die Energie des Grundzustandes. Sein Zustandsvektor χ_0 ist gegeben durch

$$\zeta \chi_0 = (C_2 \beta + C_1 \beta^+) \chi_0 = 0. \tag{3.7}$$

Wir wollen χ_0 durch Anwendung einer Funktion von β^+ auf den Grundzustand Ψ_0 von $\beta^+ \beta$ ausdrücken

$$\chi_0 = T(\beta^+) \Psi_0. \tag{3.8}$$

Für $T(\beta^+)$ setzen wir eine Integraldarstellung an

$$T(\beta^+) = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(x)\, e^{i x \beta^+}\, d x. \tag{3.9}$$

Aus (3.7) folgt dann

$$C_2 x \psi + C_1 \frac{d\psi}{d x} = 0; \qquad \psi(x) = e^{-\frac{C_2}{2 C_1} x^2}. \tag{3.10}$$

Mit

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\sigma x^2} e^{i w x}\, d x = \sqrt{\frac{\pi}{\sigma}}\, e^{-\frac{w^2}{4\sigma}}; \qquad \sigma = \frac{C_2}{2 C_1} \tag{3.11}$$

finden wir schließlich

$$\chi_0 = \int e^{-\sigma x^2} e^{i x \beta^+}\, d x\, \Psi_0 = e^{-\sigma (\beta^+)^2} \Psi_0. \tag{3.12}$$

Nach der Verallgemeinerung auf alle drei β_i wenden wir die Zuordnungsregel von LP an und erhalten den Variationsansatz

$$\left.\begin{aligned} \Phi_{\mathrm{LP}} &= \int e^{-\sigma R^2}\, e^{\sum_{\mathfrak{k}} [u f_{\mathrm{LP}}(k) + i \sqrt{3}\, (\mathfrak{k}, \mathfrak{R})\, g_{\mathrm{LP}}(k)/k]\, b_{\mathfrak{k}}^+}\, d \mathfrak{R}\, \Phi_0 \\ &= e^{\sum u f_{\mathrm{LP}}(k)\, b_{\mathfrak{k}}^+}\, e^{-3\sigma \sum_{\mathfrak{k}, \mathfrak{k}'} \frac{(\mathfrak{k}, \mathfrak{k}')}{k k'}\, g_{\mathrm{LP}}(k)\, g_{\mathrm{LP}}(k')\, b_{\mathfrak{k}}^+ b_{\mathfrak{k}'}^+}\, \Phi_0. \end{aligned}\right\} \tag{3.13 a, b}$$

$f_{\mathrm{LP}}(k)$ und $g_{\mathrm{LP}}(k)$ sowie der Parameter u sind nach dem Variationsprinzip zu bestimmen. Das beste σ ist schon bekannt

$$\sigma = \frac{C_2}{2 C_1} = \frac{1}{2} \frac{\sqrt{1 + 4 M u^2/\omega_2} + 1}{\sqrt{1 + 4 M u^2/\omega_2} - 1}. \tag{3.14}$$

Die von LP angenommene Normierung

$$\sum_k |f_{\mathrm{LP}}(k)|^2 = 1, \qquad \sum_k |g_{\mathrm{LP}}(k)|^2 = 1 \tag{3.15}$$

ist keine Einschränkung, weil ein Faktor zu diesen Funktionen nur die besten Werte von u und σ abändern würde.

(3.13) ist in der Tat ein Spezialfall von (1.1). Mit (2.6) finden wir

$$\left.\begin{aligned} &\hat{F}_0(k, R) = \sqrt{\frac{V}{8\pi^3}}\, u\, f_{\mathrm{LP}}(k); \quad \hat{F}_1(k, R) = i\sqrt{\frac{V}{8\pi^3}}\frac{R}{\sqrt{3}}\, g_{\mathrm{LP}}(k); \\ &\hat{F}_l \equiv 0, \quad l \geq 2; \qquad\qquad \psi(R) = e^{-\sigma R^2}. \end{aligned}\right\} \tag{3.16}$$

Wie bei LP treten nur s- und p-Beiträge auf. An der einfachen R-Abhängigkeit von $\hat{F}_0$ und $\hat{F}_1$ kann man ablesen, daß keine Korrelationen enthalten sind, also ein (bez. $l = 1$ symmetrisierter) Produktansatz vorliegt. Bemerkenswert ist die GAUSS-Funktion für ψ. Wir hatten in I gesehen, daß auch bei starker Kopplung eine GAUSS-Funktion gute Ergebnisse liefert [I (5.13)].

Eine direkte Berechnung des Erwartungswertes von $\mathcal{H}$ mit (3.13b) würde auf Schwierigkeiten stoßen. Man kann entweder die auf diesen speziellen Fall zugeschnittene Methode von LP benutzen oder unsere Methode, bei der man auf (3.13a) zurückgeht. Die letztere hat den Vorteil, daß sie für viel allgemeinere Ansätze als (3.16) brauchbar ist.

Nun geben wir noch einige Ergebnisse von LP an, weil wir sie im nächsten Abschnitt für starke und für schwache Kopplung entwickeln wollen.

Die Energie des Grundzustandes ist

$$E = (\omega_1 - 3M)\, u^2 + 2g\, u\, V_{\mathrm{LP}} + \frac{3}{2}\omega_2\left(\sqrt{1 + 4M u^2/\omega_2} - 1\right). \tag{3.17}$$

Dabei wurden die Abkürzungen

$$\left.\begin{aligned} &\omega_1 = \sum (1 + k^2)\, |f_{\mathrm{LP}}(k)|^2; \qquad \omega_2 = \sum (1 + k^2)\, |g_{\mathrm{LP}}(k)|^2 \\ &M = \frac{1}{3}\left[\sum k\, f^*_{\mathrm{LP}}(k)\, g_{\mathrm{LP}}(k)\right]^2; \qquad V_{\mathrm{LP}} = -i\sqrt{\frac{4\pi}{V}}\sum \frac{f_{\mathrm{LP}}(k)}{k} \end{aligned}\right\} \tag{3.18}$$

benutzt. Bei der Variation von E nach $f_{\mathrm{LP}}(k)$ und $g_{\mathrm{LP}}(k)$ mit den Nebenbedingungen (3.15) genügt die Beschränkung auf rein imaginäre Funktionen. Man erhält zwei Gleichungen, die man nicht allgemein auflösen kann, aber für die k-Abhängigkeit ergibt sich leicht

$$f_{\mathrm{LP}}(k) = N_1 \frac{k^2 + a^2}{k\left[(k^2 - b^2)^2 + c^2 k^2\right]}; \qquad g_{\mathrm{LP}}(k) = N_2 \frac{1}{(k^2 - b^2)^2 + c^2 k^2}. \tag{3.19}$$

a, b, c sind zunächst Funktionale von f_{LP} und g_{LP}. Sie werden jetzt als Variationsparameter behandelt. N_1 und N_2 dienen zur Erfüllung von (3.15) und können durch a, b, c ausgedrückt werden.

Der beste Wert für die Energie ist LP (A 6)*

$$E = -\frac{(b^2+1)(5b^2-2)\,x^2}{b^2(b^2-1)} + \frac{3}{2}(b^2+1)(b^2-2), \tag{3.20}$$

wobei x^2 und b^2 aus dem Gleichungssystem

$$x^2 = \frac{g^2 b^2}{2\sqrt{b^2+1}}\left(\frac{b^2-1}{2b^2-1}\right)^{\frac{3}{2}}; \qquad b^2 = 1 + \left(1 + \frac{4x^2}{3}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{3.21}$$

zu bestimmen sind.

4. Entwicklung des Ergebnisses von Lee und Pines für starke und für schwache Kopplung

Bei starker Kopplung muß man zwei Fälle unterscheiden:

a) Die Summen in (1.6) gehen über den ganzen $\mathfrak{k}$-Raum, b) die atomistische Struktur des Gitters wird dadurch berücksichtigt, daß man die Summen bei einem maximalen $|\mathfrak{k}| = k_0$ abschneidet.

Die exakte Lösung dürfte im Fall a) bei $g^2 = 15 \ldots 20$ schon in einiger Näherung den Grenzfall starker Kopplung erreicht haben. Im Fall b) ist bei $g^2 = 15$ die vom Abschneiden herrührende Korrektur noch klein, der durch das Abschneiden bedingte Grenzfall starker Kopplung ($E = -(2/\pi)\, k_0\, g^2$) tritt hier erst bei viel größeren g^2 ein (vgl. etwa I, Fig. 1).

LP haben gezeigt, daß ihre Näherung für schwache Kopplung und im Grenzfall starker Kopplung b) das Verhalten der exakten Lösung hat. Das letztere besagt nicht viel mehr, als daß eine Verbesserung gegenüber LLP vorliegt[5], bei mittelstarker ($g^2 = 5 \ldots 15$) und mäßig starker Kopplung kann die Näherung trotzdem schlecht sein.

Wir wenden uns nun dem Grenzfall starker Kopplung a) zu und erhalten aus (3.21) für sehr große g

$$b^2 = 18^{-\frac{1}{3}}\, g^{\frac{4}{3}}, \qquad x^2 = \tfrac{1}{4}\, 12^{-\frac{1}{3}}\, g^{\frac{8}{3}}. \tag{4.1}$$

Das ergibt für die Energie des Grundzustandes den asymptotischen Verlauf

$$E = -\tfrac{3}{4}\, 12^{-\frac{1}{3}}\, g^{\frac{8}{3}}. \tag{4.2}$$

Da das Variationsergebnis von Pekar** viel tiefer liegt ($E = -0{,}1\, g^4$), ist die Methode von LP für starke Kopplung nicht brauchbar.

---

* Druckfehler bei LP!

** Vgl. I (5.14).

[5] Lee, T., F. Low u. D. Pines: Phys. Rev. **90**, 297 (1953). Als LLP zitiert.

Bei schwacher Kopplung gilt bis zur Ordnung g^4:

$$\left.\begin{aligned} b^2 &= 2 + \frac{2}{27} g^2 + \frac{4}{3^7} g^4; & x^2 &= \frac{1}{9} g^2 + \frac{5}{3^6} g^4; \\ \sigma &= \frac{27}{2} g^{-2}; & u &= -\frac{g}{\sqrt{2}}; \\ f_{\mathrm{LP}}(k) &= \left(\frac{8\pi^3}{V}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{i}{\pi} \frac{1}{k(1+k^2)}; & g_{\mathrm{LP}}(k) &= \left(\frac{8\pi^3}{V}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{6\sqrt{6}\, i}{\pi} \frac{1}{k^4 + 5k^2 + 4}, \end{aligned}\right\} \quad (4.3)$$

und

$$E = -g^2 - \frac{1}{81} g^4 \ldots = -g^2 - 0{,}0123\, g^4 \ldots . \quad (4.4)$$

Die Näherung (4.4) hat einen erstaunlich weiten Gültigkeitsbereich; sie gibt bei $g^2 = 30$ den Wert $E = -41{,}1$, während (3.20) bei numerischer Lösung auf $E = -39{,}6$ führt.

In dem ganzen Bereich, in dem der Ansatz von LP überhaupt von Interesse ist (bis zum Beginn der mittelstarken Kopplung), ist also das erste über LLP hinausführende Glied einer Potenzreihenentwicklung völlig ausreichend.

5. Der Zustandsvektor für schwache Kopplung[6]

Wir entwickeln (1.1) nach Zuständen mit 0, 1, 2, ... Teilchen. Für G setzen wir wieder eine Funktion ψ von $|\mathfrak{R}|$; es ist keine Einschränkung, wenn wir $\int \psi(R)\, d\mathfrak{R} = 1$ fordern.

$$\left.\begin{aligned} \Phi = \Phi_0 &+ \sum_{\mathfrak{k}} \int \psi(R)\, F(\mathfrak{k}, \mathfrak{R})\, d\mathfrak{R}\, b_{\mathfrak{k}}^{+} \Phi_0 + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{\mathfrak{k}, \mathfrak{k}'} \int \psi(R)\, F(\mathfrak{k}, \mathfrak{R})\, F(\mathfrak{k}', \mathfrak{R})\, d\mathfrak{R}\, b_{\mathfrak{k}}^{+} b_{\mathfrak{k}'}^{+} \Phi_0 + \cdots . \end{aligned}\right\} \quad (5.1)$$

Nun gehen wir zu unendlich großem Normierungsvolumen V über:

$$\left.\begin{aligned} &\frac{8\pi^3}{V} \sum_{\mathfrak{k}} \to \int d\mathfrak{k}; \qquad b_{\mathfrak{k}} \to \left(\frac{8\pi^3}{V}\right)^{\frac{1}{2}} b_{\mathfrak{k}}; \qquad F(\mathfrak{k}, \mathfrak{R}) \to \left(\frac{8\pi^3}{V}\right)^{\frac{1}{2}} F(\mathfrak{k}, \mathfrak{R}), \\ &[b_{\mathfrak{k}}, b_{\mathfrak{k}}^{+}] = \delta(\mathfrak{k} - \mathfrak{k}'). \end{aligned}\right\} \quad (5.2\text{a, b})$$

Mit (2.6) folgt dann aus (5.1)

$$\left.\begin{aligned} \Phi = \Phi_0 &+ \iint d\mathfrak{k}\, d\mathfrak{R}\, \psi(R)\, \widehat{F}_0(k, R)\, b_{\mathfrak{k}}^{+} \Phi_0 + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \iint d\mathfrak{k}\, d\mathfrak{k}'\, \tau_l(k, k')\, P_l(\cos\vartheta_1)\, b_{\mathfrak{k}}^{+} b_{\mathfrak{k}'}^{+} \Phi_0 + \cdots . \end{aligned}\right\} \quad (5.3)$$

Dabei ist

$$\tau_l(k, k') = \int \psi(R)\, \widehat{F}_l(k, R)\, \widehat{F}_l(k', R)\, d\mathfrak{R}. \quad (5.4)$$

---

[6] Vgl. hierzu Höhler, G.: Nuovo Cim. **2**, 691 (1955). Als A zitiert.

Aussagen darüber, wie die Funktionen $\widehat{F}_l(k, R)$ bei schwacher Kopplung gewählt werden müssen, ergeben sich aus einem Vergleich mit dem Zustand derjenigen Störungstheorie zweiter Näherung, die den Kopplungsterm als Störung benutzt (Φ_{St} ist noch nicht normiert)

$$\Phi_{St} = \Phi_0 + \int d\mathfrak{k}\, f(k)\, b_{\mathfrak{k}}^+ \Phi_0 + \frac{1}{2} \int d\mathfrak{k}\, d\mathfrak{k}' \frac{f(k)\, f(k')}{1 + \dfrac{2(\mathfrak{k}, \mathfrak{k}')}{2 + k^2 + k'^2}} b_{\mathfrak{k}}^+ b_{\mathfrak{k}'}^+ \Phi_0. \quad (5.5)$$

Die Funktion $f(k)$ ist gegeben durch

$$f(k) = -i \frac{g}{\pi\sqrt{2}} \frac{1}{k(1 + k^2)}. \quad (5.6)$$

Der Einteilchenterm in (5.5) stimmt bis zur Ordnung g, der Zweiteilchenterm bis zur Ordnung g^2 mit der Entwicklung des exakten Grundzustandes überein.

Der Vergleich ergibt Forderungen an die $\widehat{F}_l$

$$\int \psi(R)\, \widehat{F}_0(k, R)\, d\mathfrak{R} = -i \frac{g}{\pi\sqrt{2}} \frac{1}{k(1 + k^2)} \quad (5.7)$$

und mit $y = (2 + k^2 + k'^2)/2kk'$

$$\int \psi(R)\, \widehat{F}_l(k, R)\, \widehat{F}_l(k', R)\, d\mathfrak{R} = -\frac{g^2}{2\pi^2} \frac{(-1)^l}{k(1 + k^2)\, k'(1 + k'^2)}\, y\, Q_l(y). \quad (5.8)$$

Dabei haben wir die erzeugende Funktion für die Kugelfunktionen zweiter Art benutzt:

$$\frac{1}{y - x} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l + 1)\, P_l(x)\, Q_l(y). \quad (5.9)$$

Lösungen von (5.7) mit (5.8) sind noch nicht bekannt. Sie ergäben die richtigen Koeffizienten der beiden ersten Potenzen in der Entwicklung $E = -g^2 - 0{,}0157\, g^4$.

Die Bedingung für den Einteilchenterm wurde bisher nur durch $\widehat{F}_0(k, R) = f(k)$ erfüllt. Wenn wir im Zweiteilchenterm von (5.5) entwickeln

$$\frac{1}{1 + \dfrac{2(\mathfrak{k}, \mathfrak{k}')}{2 + k^2 + k'^2}} = 1 - \frac{2(\mathfrak{k}, \mathfrak{k}')}{2 + k^2 + k'^2} + \frac{4(\mathfrak{k}, \mathfrak{k}')^2}{(2 + k^2 + k'^2)^2} - \cdots, \quad (5.10)$$

so entspricht die Beschränkung auf das erste Glied dem Ansatz von LLP

$$\left.\begin{aligned} &\Phi_{\mathrm{LLP}} = \Phi_0 + \int d\mathfrak{k}\, f(k)\, b_{\mathfrak{k}}^+ \Phi_0 + \tfrac{1}{2} \iint d\mathfrak{k}\, d\mathfrak{k}'\, f(k)\, f(k')\, b_{\mathfrak{k}}^+ b_{\mathfrak{k}'}^+ \Phi_0 + \cdots \\ &\psi = \delta(\mathfrak{R}); \quad \widehat{F}_0(k, R) = f(k); \quad \widehat{F}_l \equiv 0, \quad l \geq 1; \quad E = -g^2. \end{aligned}\right\} \quad (5.11)$$

Er enthält nur s-Wellen und keine Korrelationen. Nehmen wir das zweite Glied hinzu, so kommen wir zum Zustand zweiter Näherung in

HAGAS[7] Störungstheorie. Ein System $\hat{F}_l$, das denselben Zweiteilchenzustand liefert, haben wir schon in A[8] angegeben:

$$\left.\begin{aligned} \Phi_H &= \Phi_0 + \int d\mathfrak{k}\, f(k)\, b_{\mathfrak{k}}^+ \Phi_0 + \\ &\quad + \frac{1}{2} \iint d\mathfrak{k}\, d\mathfrak{k}'\, f(k)\, f(k') \left[1 - \frac{2(\mathfrak{k}, \mathfrak{k}')}{2 + k^2 + k'^2}\right] b_{\mathfrak{k}}^+ b_{\mathfrak{k}'}^+ \Phi_0 \\ \psi &= \frac{e^{-2R^2}}{\pi R}; \quad \hat{F}_0 = f(k); \quad \hat{F}_1 = i \frac{g}{\sqrt{3}} \frac{e^{-k^2 R^2}}{1 + k^2}; \\ &\quad \hat{F}_l \equiv 0, \quad l \geqq 2; \quad E = -g^2 - 0{,}0126\, g^4. \end{aligned}\right\} \tag{5.12}$$

Der Zweiteilchenterm ist kein Produkt mehr, es sind also p-Wellen *mit* Korrelationen hinzugekommen. Die Frage, wieweit man mit s- und p-Wellen *ohne* Korrelationen kommt, wurde von LP beantwortet. Mit (4.3) folgt

$$\left.\begin{aligned} \Phi_{\mathrm{LP}} &= \Phi_0 + \int d\mathfrak{k}\, f(k)\, b_{\mathfrak{k}}^+ \Phi_0 + \frac{1}{2} \iint d\mathfrak{k}\, d\mathfrak{k}' \times \\ &\quad \times \left[f(k)\, f(k') + \frac{24 g^2}{\pi^2} \frac{(\mathfrak{k}, \mathfrak{k}')}{k(k^4 + 5k^2 + 4)\, k'(k'^4 + 5k'^2 + 4)}\right] b_{\mathfrak{k}}^+ b_{\mathfrak{k}'}^+ \Phi_0 \\ \psi &= \left(\frac{\sigma}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\sigma R^2}; \quad \hat{F}_0 = f(k); \quad \hat{F}_1 = -\frac{6\sqrt{2}\, R}{\pi(k^4 + 5k^2 + 4)}; \\ &\quad \hat{F}_l \equiv 0, \quad l \geqq 2; \quad E = -g^2 - 0{,}0123\, g^4. \end{aligned}\right\} \tag{5.13}$$

Die Korrelationen bringen also hier keine nennenswerte Verbesserung. Man kann aus (5.10) ablesen, daß es wahrscheinlich wichtiger ist, die d-Wellen mitzunehmen:

$$\frac{4(\mathfrak{k}, \mathfrak{k}')^2}{(2 + k^2 + k'^2)^2} = \frac{4 k^2 k'^2}{(2 + k^2 + k'^2)^2} \left[\frac{2}{3} P_2(\cos \vartheta_1) + \frac{1}{3} P_0(\cos \vartheta_1)\right]. \tag{5.14}$$

6. Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren für Kugelwellen[9]

Unser Variationsansatz (1.1) lautet mit (2.6) und (5.2)

$$\Phi = \int G(\mathfrak{R}) \exp\left\{4\pi \sum_{l,m} Y_{lm}^*(\Theta, \Phi) \int d\mathfrak{k}\, \hat{F}_l(k, R)\, Y_{lm}(\vartheta, \varphi)\, b_{\mathfrak{k}}^+\right\} d\mathfrak{R}\, \Phi_0. \tag{6.1}$$

Wir entwickeln $\hat{F}_l(k, R)$ nach einem System von Funktionen $v_{hl}(k)$

$$\hat{F}_l(k, R) = \sum_h v_{hl}(k)\, \tilde{F}_{hl}(R) \tag{6.2}$$

mit der Orthonormierung (Belegungsfunktion k^2)

$$\int v_{hl}^*(k)\, v_{h'l}(k)\, k^2\, dk = \delta_{hh'} \tag{6.3}$$

---

[7] HAGA, E.: Progr. Theor. Phys. **11**, 449 (1954).

[8] Siehe Fußnote 6 auf S. 578.

[9] Wir benötigen hier bezüglich der Radialabhängigkeit einen allgemeineren Ansatz als HEITLER, W.: Quantum Theory of Radiation. Appendix 1. 1954.

und der Vollständigkeitsrelation

$$\sum_h v_{hl}^*(k')\, v_{hl}(k) = \frac{\delta(k-k')}{k\,k'}. \tag{6.4}$$

Die $v_{hl}(k)$ sollen bis auf einen konstanten Faktor vom Betrage 1 reell sein. Wenn wir (6.2) in (6.1) einsetzen, liegt es nahe, durch eine lineare Transformation

$$B_{hlm}^+ = \int v_{hl}(k)\, Y_{lm}(\vartheta, \varphi)\, b_{\mathfrak{k}}^+\, d\mathfrak{k} \tag{6.5}$$

neue Operatoren einzuführen. Der Ansatz geht dann über in

$$\Phi = \int G(\mathfrak{R}) \exp\left\{4\pi \sum_{h,l,m} \widetilde{F}_{hl}(R)\, Y_{lm}^*(\Theta, \Phi)\, B_{hlm}^+\right\} d\mathfrak{R}\, \Phi_0 \tag{6.6}$$

und es ist

$$\widetilde{F}_{hl}(R) = \int \widehat{F}_l(k, R)\, v_{hl}^*(k)\, k^2\, dk. \tag{6.7}$$

Wir bilden noch die Umkehrung von (6.5)[10]

$$b_{\mathfrak{k}}^+ = \sum_{h,l,m} v_{hl}^*(k)\, Y_{lm}^*(\vartheta, \varphi)\, B_{hlm}^+ \tag{6.8}$$

und berechnen die Vertauschungsrelation der neuen Operatoren

$$[B_{hlm}, B_{h'l'm'}^+] = \delta_{hh'}, \delta_{ll'}, \delta_{mm'}. \tag{6.9}$$

Bei der Berechnung von (6.8), (6.9) haben wir für $\delta(\mathfrak{k}-\mathfrak{k}')$ in Kugelkoordinaten den Ausdruck

$$\frac{\delta(k-k')}{k\,k'}\, \delta(\cos\vartheta - \cos\vartheta')\, \delta(\varphi - \varphi') \tag{6.10}$$

verwendet. Beide Seiten sind nur für $\mathfrak{k} = \mathfrak{k}'$ von Null verschieden und geben bei Integration über diese Stelle hinweg Eins.

$b_{\mathfrak{k}}^+$ erzeugt eine ebene Welle

$$u_{\mathfrak{k}}(\mathfrak{r}) = (2\pi)^{-\frac{3}{2}}\, e^{i\mathfrak{k}\mathfrak{r}}; \qquad \int u_{\mathfrak{k}}^*\, u_{\mathfrak{k}'}\, d\mathfrak{r} = \delta(\mathfrak{k}-\mathfrak{k}'). \tag{6.11}$$

Aus (6.5), (6.11) und der Relation

$$(2\pi)^{-\frac{3}{2}}\, e^{i\mathfrak{k}\mathfrak{r}} = \sum_{l,m} \frac{i^l}{\sqrt{kr}}\, I_{l+\frac{1}{2}}(kr)\, Y_{lm}^*(\vartheta, \varphi)\, Y_{lm}(\Theta, \Phi). \tag{6.12}$$

erhalten wir die von B_{hlm}^+ erzeugte Welle

$$u_{hlm}(\mathfrak{r}) = i^l \int v_{hl}(k)\, (kr)^{-\frac{1}{2}}\, I_{l+\frac{1}{2}}(kr)\, k^2\, dk\, Y_{lm}(\Theta, \Phi). \tag{6.13}$$

---

[10] Heber hat versucht, in ähnlicher Weise zu neuen Operatoren überzugehen, nur begnügt er sich mit *einem* Term der rechten Seite [Ann. Physik **15**, 157 (1955)]. Seine Neuformulierung der Methoden von Tomonaga und LP ist nach unserer Meinung über die „Berichtigung" [Ann. Physik **16**, 192 (1955)] hinaus an mehreren Stellen nicht zutreffend. Ich danke Herrn Professor Heber für Diskussionen.

Zur Berechnung des Orthonormierungsintegrals

$$\int u^*_{hlm}\, u_{h'l'm'}\, d\mathfrak{r} = \delta_{hh'}\, \delta_{ll'}\, \delta_{mm'} \tag{6.14}$$

benötigt man die Formel

$$\int_0^\infty I_{l+\frac{1}{2}}(kr)\, I_{l+\frac{1}{2}}(k'r)\, r\, dr = \frac{\delta(k-k')}{\sqrt{k\,k'}}. \tag{6.15}$$

Insbesondere erzeugt also B^+_{000} die Welle

$$u_{000}(\mathfrak{r}) = \frac{1}{\pi\sqrt{2}} \int_0^\infty v_{00}(k)\, \frac{\sin kr}{kr}\, k^2\, dk. \tag{6.16}$$

Während die $b^+_{\mathfrak{k}}$ fortschreitende ebene Wellen erzeugen, handelt es sich hier um eine stehende Kugelwelle, die auf die Umgebung von $\mathfrak{r}=0$ lokalisiert ist. B^+_{010} erzeugt

$$u_{010}(\mathfrak{r}) = \frac{i}{\pi}\sqrt{\frac{3}{2}} \int_0^\infty v_{01}(k) \left[\frac{\sin kr}{(kr)^2} - \frac{\cos kr}{kr}\right] k^2\, dk \cos\Theta. \tag{6.17}$$

Bei $B^+_{01,\pm 1}$ ist der Radialteil derselbe, nur die Winkelabhängigkeit ist $\pm 2^{-\frac{1}{2}} \sin\Theta\, e^{\pm i\Phi}$ statt $\cos\Theta$.

Unser HAMILTON-Operator (1.6) geht mit (5.2) über in

$$\left.\begin{aligned} \mathcal{H} = \int d\mathfrak{k}\, b^+_{\mathfrak{k}}\, b_{\mathfrak{k}} - \frac{ig}{\pi\sqrt{2}} \int \frac{d\mathfrak{k}}{k}\, (b_{\mathfrak{k}} - b^+_{\mathfrak{k}}) + \\ + \int d\mathfrak{k}\, k^2\, b^+_{\mathfrak{k}}\, b_{\mathfrak{k}} + \iint d\mathfrak{k}\, d\mathfrak{k}'\, (\mathfrak{k}, \mathfrak{k}')\, b^+_{\mathfrak{k}}\, b^+_{\mathfrak{k}'}\, b_{\mathfrak{k}}\, b_{\mathfrak{k}'}. \end{aligned}\right\} \tag{6.18}$$

Die ersten drei Terme können leicht mit (6.8) umgeformt werden

$$\left.\begin{aligned} \mathcal{H}_0 = \sum_{h,l,m} B^+_{hlm}\, B_{hlm} - ig\sqrt{\frac{2}{\pi}} \sum_h \int [v_{h0}\, B_{h00} - v^*_{h0}\, B^+_{h00}]\, k\, dk + \\ + \sum_{h,h',l,m} \left(\int v^*_{hl}\, v_{h'l}\, k^4\, dk\right) B^+_{hlm}\, B_{h'lm}. \end{aligned}\right\} \tag{6.19}$$

Beim letzten Term setzt man (2.5) ein und wendet die Rekursionsformel für die zugeordneten Kugelfunktionen an. Die Ausführung der Winkelintegration ergibt dann Summanden der Form $B^+ B^+ B B$. Die Indizes l im 1. und 3. bzw. im 2. und 4. Operator unterscheiden sich gerade um ± 1.

Die Anteile des HAMILTON-Operators (6.18), die zu $h=0$, $l=0$ gehören, lauten

$$\left.\begin{aligned} \mathcal{H}_{00} = \omega_1\, B^+_{000}\, B_{000} + g\,(W\, B_{000} + W^*\, B^+_{000}), \\ \omega_1 = \int k^2 (1+k^2)\, |v_{00}|^2\, dk; \qquad W = -i\sqrt{\frac{2}{\pi}} \int v_{00}\, k\, dk. \end{aligned}\right\} \tag{6.20}$$

Das Eigenwertproblem zu $\mathcal{H}_{00}$ ist leicht lösbar. Die Energie des Grundzustandes hat mit

$$v_{00}(k) = i\frac{2}{\sqrt{\pi}}\frac{1}{k(1+k^2)} \tag{6.21}$$

ihren tiefsten Wert $E = -g^2$ und der Zustandsvektor lautet

$$\Phi = \exp\left\{-\frac{g}{\sqrt{2}}B^+_{000}\right\}\Phi_0. \tag{6.22}$$

Offensichtlich entspricht dies dem Ansatz von LLP.

Gehen wir bis $h=0$, $l \leq 1$, so kommt hinzu

$$\left.\begin{aligned}\mathcal{H}_{01} = M\{&(B^+_{000})^2[B^2_{010} - 2B_{011}B_{01,-1}] + \\ &+ B^2_{000}[(B^+_{010})^2 - 2B^+_{011}B^+_{01,-1}] + 2B^+_{000}B_{000}\sum_m B^+_{01m}B_{01m}\} + \\ &+ \omega_2\sum_m B^+_{01m}B_{01m}.\end{aligned}\right\} \tag{6.23}$$

Dabei haben wir die Abkürzungen

$$M = \tfrac{1}{3}\left[\int v^*_{00}v_{01}k^3\,dk\right]^2; \qquad \omega_2 = \int k^2(1+k^2)\,|v_{01}|^2\,dk. \tag{6.24}$$

eingeführt und angenommen, daß außer v_{00} auch v_{01} rein imaginär ist. Nun gehen wir zu den Operatoren

$$\left.\begin{aligned}\alpha^+ &= B^+_{000}, \qquad \beta^+_x = \frac{1}{\sqrt{2}}(B^+_{011} - B^+_{01,-1}), \\ \beta^+_y &= \frac{1}{i\sqrt{2}}(B^+_{011} + B^+_{01,-1}), \qquad \beta^+_z = B^+_{010}\end{aligned}\right\} \tag{6.25}$$

über und erhalten

$$\left.\begin{aligned}\mathcal{H}_{00} + \mathcal{H}_{01} = \omega_1\alpha^+\alpha + g(W\alpha + W^*\alpha^+) + \omega_2\sum_{i=x}^{z}\beta^+_i\beta_i + \\ + M\sum_{i=x}^{z}[(\alpha^+)^2\beta^2_i + (\beta^+_i)^2\alpha^2 + 2\alpha^+\beta^+_i\alpha\beta_i].\end{aligned}\right\} \tag{6.26}$$

Es ist fraglich, ob der Grundzustand von (6.26) in der Form (6.6) geschrieben werden kann. Wenn das nicht der Fall ist, müßte man einen allgemeineren Ansatz der Form

$$\left.\begin{aligned}\Phi = \int G(\mathfrak{R}_0, \mathfrak{R}_1) \times \\ \times \exp\left\{\sqrt{4\pi}\,\widetilde{F}_{00}(R_0)\,\alpha^+ + \sqrt{12\pi}\,\widetilde{F}_{01}(R_1)\,(\vec{\beta}, \mathfrak{R}_1)/R_1\right\} d\mathfrak{R}_0\,d\mathfrak{R}_1\,\Phi_0.\end{aligned}\right\} \tag{6.27}$$

machen, d.h. für jedes l ein eigenes $\mathfrak{R}_l$ einführen*. Auch dieser Ansatz macht bei der Berechnung des Erwartungswertes keine Umordnungsschwierigkeiten, aber die erhöhte Zahl der Integrationen bringt natürlich Komplikationen mit sich. Im Hinblick auf das Ergebnis von II hoffen

* Ich danke Herrn Dr. SYMANZIK für eine Diskussion über diesen Punkt.

wir, daß beim Problem des Polarons schon *ein* $\mathfrak{R}$ eine gute Näherung ergibt. Der in A (Fußnote 8) zitierte Beweis bedarf weiterer Untersuchung.

7. Vergleich der Näherungen von LP und GROSS

LEE und PINES machen zwei Näherungen

a) Der HAMILTON-Operator LP (7) entspricht (6.26). Es werden also nur s- und p-Wellen berücksichtigt und zwar mit je nur einer (nach dem Variationsprinzip optimal bestimmten) Wellengruppe für die s-Wellen und für den Radialteil der p-Wellen.

b) Der Ansatz LP (9) bedeutet die Ersetzung der s-Operatoren im Rückstoßterm durch ihre Erwartungswerte u in dem nach dieser Ersetzung bestimmten Grundzustand. Dieser Näherungsschritt führt zur Separation der s- und p-Wellen und damit zur Lösbarkeit des Eigenwertproblems:

$$\left.\begin{aligned}\mathcal{H}_{\mathrm{LP}} = \omega_1 \alpha^+ \alpha + g(W\alpha + W^*\alpha^+) + \\ + \omega_2 \sum_i \beta_i^+ \beta_i + M u^2 \sum_i [\beta_i^2 + (\beta_i^+)^2 + 2\beta_i^+ \beta_i].\end{aligned}\right\} \tag{7.1}$$

GROSS[11] geht davon aus, daß das Eigenwertproblem streng lösbar ist, wenn die $b_{\mathfrak{k}}$-Operatoren höchstens bilinear vorkommen. Er ersetzt daher im letzten Term des HAMILTON-Operators (1.6) zwei der Operatoren durch die c-Zahl-Funktion $f(k)$, deren beste Form nach dem Variationsprinzip bestimmt wird.

$$\left.\begin{aligned}\mathcal{H}_{GR} = \int d\mathfrak{k}\,(1+k^2)\, b_{\mathfrak{k}}^+ b_{\mathfrak{k}} - \frac{i}{\pi\sqrt{2}}\, g \int \frac{d\mathfrak{k}}{k}\,(b_{\mathfrak{k}} - b_{\mathfrak{k}}^+) + \int d\mathfrak{k}\, d\mathfrak{k}'\,(\mathfrak{k},\mathfrak{k}') \times \\ \times [f^*(k)\, f^*(k')\, b_{\mathfrak{k}} b_{\mathfrak{k}'} + 2 f^*(k)\, f(k')\, b_{\mathfrak{k}'}^+ b_{\mathfrak{k}} + f(k)\, f(k')\, b_{\mathfrak{k}}^+ b_{\mathfrak{k}'}^+].\end{aligned}\right\} \tag{7.2}$$

Das Hauptachsenproblem zu $\mathcal{H}_{\mathrm{GR}}$ wird dann durch eine geeignete lineare Transformation auf neue Operatoren $d_{\mathfrak{k}}$, $d_{\mathfrak{k}}^+$ streng gelöst.

$$\left.\begin{aligned}b_{\mathfrak{k}} &= f(k) + \int [B^*(\mathfrak{k},\mathfrak{k}')\, d_{\mathfrak{k}'} + A^*(\mathfrak{k},\mathfrak{k}')\, d_{\mathfrak{k}'}^+]\, d\mathfrak{k}' \\ b_{\mathfrak{k}}^+ &= f^*(k) + \int [B(\mathfrak{k},\mathfrak{k}')\, d_{\mathfrak{k}'}^+ + A(\mathfrak{k},\mathfrak{k}')\, d_{\mathfrak{k}'}]\, d\mathfrak{k}'.\end{aligned}\right\} \tag{7.3}$$

Wenn man sich mit $f(k)$ aus (5.6) begnügt, wie GROSS es zunächst tut, kann man die Verbesserung gegenüber LLP für schwache Kopplung ohne neue Rechnung angeben. Dazu betrachten wir den letzten Term in $\mathcal{H}_{\mathrm{GR}}$ als Störung. In nullter Näherung kommen wir dann auf LLP zurück, in zweiter Näherung auf HAGAS Störungsrechnung[12], weil HAGAS weitere Störterme noch keinen Beitrag geben. In höheren Näherungen erhalten wir keine g^4-Beiträge mehr, also sollte GROSS in der Ordnung g^4 dieselbe Korrektur finden wie HAGA. Das ist auch der Fall.

---

[11] GROSS, E.P.: Phys. Rev. **100**, 1571 (1955), s. a.[13].

[12] Siehe Fußnote 7 auf S. 580.

SCHULTZ[13] konnte nach der Methode von GROSS das asymptotische Verhalten der Energie des Grundzustandes für starke Kopplung bestimmen:

$$E \to -\text{const} \cdot g^{\frac{8}{3}}. \tag{7.4}$$

Ein Vergleich mit dem PEKARschen Variationsergebnis ($E = -0{,}1\, g^4$) zeigt, daß die Näherung in diesem Grenzfall unbrauchbar wird.

Wir setzen noch (6.8) in (7.2) ein und finden [$\mathcal{H}_0$ s. (6.19)]

$$\left.\begin{aligned} \mathcal{H}_{\mathrm{GR}} &= \mathcal{H}_0 + \sum_{h h' m} M_{h h'} [(-1)^m B^+_{h 1 m} B^+_{h' 1, -m} + \\ &\qquad + 2 B^+_{h 1 m} B_{h' 1 m} + (-1)^m B_{h 1, -m} B_{h' 1 m}] \\ M_{h h'} &= \frac{4\pi}{3} \int f^*(k)\, v_{h 1}(k)\, k^3\, dk \int f^*(k')\, v_{h' 1}(k')\, k'^3\, dk'. \end{aligned}\right\} \tag{7.5}$$

Die Näherung von GROSS hat die Verknüpfung zwischen den verschiedenen l im Rückstoßterm aufgehoben, so daß der HAMILTON-Operator jetzt bezüglich l separiert ist. $l = 0$ ist leicht lösbar, für $l \geq 2$ ist der Grundzustand das Vakuum. Es bleibt also ein Hauptachsenproblem für p-Wellen zu lösen. Das war auch bei LP der Fall. Wenn wir (6.25) in (7.1) einsetzen und $v_{00} = \sqrt{4\pi}\, f/u$ wählen, so erkennen wir den Unterschied zwischen den beiden Näherungen: LP beschränken sich auf *eine* p-Wellengruppe ($h = h' = 0$), während GROSS das Hauptachsenproblem exakt löst (alle h, h').

Der größere Aufwand von GROSS lohnt sich nicht, denn bei schwacher Kopplung wird der g^4-Term nur sehr wenig gegenüber LP verbessert (Koeffizienten 0,0126 statt 0,0123, richtiger Wert[14] 0,0157) und bei starker Kopplung geht der asymptotische Verlauf mit derselben Potenz $g^{\frac{8}{3}}$ (richtiger Wert g^4).

Wenn die Arbeit von GROSS auch keinen direkten Fortschritt für das Polaronenproblem gebracht hat, so ist die *Methode* doch sehr interessant und es gibt Anzeichen dafür, daß sie nach einer geeigneten Umformung des HAMILTON-Operators mit weit besserem Erfolg anwendbar ist. Ihr Vorzug gegenüber einem Variationsansatz liegt darin, daß man mit der Rechnung anschauliche Vorstellungen verknüpfen kann.

8. Entwicklung nach Kugelwellen bei starker Kopplung

In II haben wir gezeigt, daß Linearkombinationen des besten PEKARschen Produktansatzes den ersten Term einer Entwicklung der Energie des Grundzustandes nach fallenden Potenzen von g richtig liefern. Die

[13] SCHULTZ, T. D.: Quarterly Progress Report No. 19, 1956, MIT Cambridge, Mass.

[14] Siehe Fußnote 6 auf S. 578.

Funktion F in (1.1) hat für diesen Zustand bei $\mathfrak{W}'=0$ die Gestalt [I (10.4)]

$$F(\mathfrak{k}, \mathfrak{R}) = -\frac{i}{\pi\sqrt{2}} \sqrt{\frac{8\pi^3}{V}}\, g\, \frac{\varrho(k)}{k}\, e^{-i\mathfrak{k}\mathfrak{R}}. \tag{8.1}$$

Wir entwickeln den Exponentialausdruck nach Kugelflächenfunktionen und finden durch Vergleich mit (2.6)

$$\hat{F}_l(k, R) = \frac{(-i)^{l+1}}{2\sqrt{\pi}}\, g\, \frac{\varrho(k)}{k}\, \frac{I_{l+\frac{1}{2}}(kR)}{\sqrt{kR}}. \tag{8.2}$$

Die BESSEL-Funktionen mit halbzahligem Index lassen sich durch trigenometrische Funktionen ausdrücken. Für $l=0, 1, 2$ lauten die ersten Terme einer Entwicklung nach Potenzen von kR

$$\left.\begin{aligned}
\hat{F}_0(k, R) &= -\frac{ig}{\pi\sqrt{2}}\, \frac{\varrho(k)}{k}\, \frac{\sin kR}{kR} \\
&= -\frac{ig}{\pi\sqrt{2}}\, \frac{\varrho(k)}{k} \left[1 - \frac{(kR)^2}{6} + \frac{(kR)^4}{120} - \cdots\right] \\
\hat{F}_1(k, R) &= -\frac{g}{\pi\sqrt{2}}\, \frac{\varrho(k)}{k} \left[-\frac{\cos kR}{kR} + \frac{\sin kR}{(kR)^2}\right] \\
&= -\frac{g}{\pi\sqrt{2}}\, \frac{\varrho(k)}{k} \left[\frac{kR}{3} - \frac{(kR)^3}{30} \cdots\right] \\
\hat{F}_2(k, R) &= \frac{ig}{\pi\sqrt{2}}\, \frac{\varrho(k)}{k} \left[-\frac{\sin kR}{kR} - \frac{3\cos kR}{(kR)^2} + \frac{3\sin kR}{(kR)^3}\right] \\
&= \frac{ig}{\pi\sqrt{2}}\, \frac{\varrho(k)}{k} \left[\frac{(kR)^2}{15} - \cdots\right].
\end{aligned}\right\} \tag{8.3}$$

Zur Berechnung der Energie des Grundzustandes (1.2) sind nun Integrale der Form

$$\int \psi(R')\, \psi(R'')\, e^{l(\mathfrak{R}', \mathfrak{R}'')} \ldots d\mathfrak{R}'\, d\mathfrak{R}'' \tag{8.4}$$

auszuwerten. $l(\mathfrak{R}', \mathfrak{R}'')$ ist durch (2.7) mit (8.3) gegeben.

Für ψ und ϱ setzen wir nun die in II definierten besten PEKARschen Funktionen $\varrho_p(g^{-2}k)$ und $\psi_p(g^2R)$ ein. Wie in II entwickeln wir systematisch nach fallenden Potenzen von g, nehmen hier aber nur den ersten Term.

Gitterenergie. Im Integranden von (8.4) steht noch der Faktor $l(\mathfrak{R}', \mathfrak{R}'')$ [(vgl. (1.8)]. Wir benötigen nur $\hat{F}_0(k, 0)$ und erhalten $L_0 g^4$ [L_n s. [II (4.1)].

Wechselwirkungsenergie. Im Integranden von (8.4) steht (2.8). Wir brauchen also $\hat{F}_0(k, R)$ sowie im Exponenten $\hat{F}_0$ bzw. $\hat{F}_1$ bis zum quadratischen bzw. linearen Term in R und erhalten $-2L_0 g^4$.

Kinetische Energie des Elektrons. Der erste Summand (1.10) gibt mit $\hat{F}_0(k, 0)$ den Beitrag $+L_1 g^8$. Der zweite ist negativ, kommt aber erst ins Spiel, wenn wenigstens noch der in R lineare Term von $\hat{F}_1$ hinzugenommen wird. Er beginnt dann mit $-L_1 g^8$, so daß die kinetische Energie insgesamt ebenfalls mit der Ordnung g^4 beginnt. Den richtigen Koeffizienten $L_0/2$ erhält man allerdings erst, wenn man noch die d-Wellen berücksichtigt.

Der oben diskutierte Ansatz von LP zeigt, daß man bei schwacher Kopplung schon mit s-Wellen ein ganz gutes Ergebnis bekommt, das durch Hinzunahme der p-Wellen noch verbessert wird. Bei starker Kopplung sind s-Wellen allein völlig unzureichend. Die Hinzunahme von p-Wellen ohne Korrelation (LP) und mit Korrelationen untereinander (GROSS) bringt keine merkliche Verbesserung. Das asymptotische Verhalten mit g^4 wird erst durch den R^2-Term von $\hat{F}_0$ erreicht, der vor allem Korrelationen zwischen s- und p-Wellen einführt*.

Während man an (8.1) nur mit Mühe Variationsansätze anschließen könnte, die über die in II diskutierten Maßstabvariationen hinausgehen, ist dies bei der rechten Seite von (8.3) viel einfacher. Insbesondere interessiert die Frage, ob man mit einem Variationsansatz, der nach dem Vorbild von (8.3) gebaut ist, auch ohne d-Wellen den richtigen Koeffizienten von g^4 erhalten kann oder wenigstens eine gute Näherung. Ferner sollte es möglich sein, den Koeffizienten von g^0 zu verbessern. Schließlich wird die Konstruktion eines Ansatzes für alle Kopplungsstärken dadurch erleichtert, daß (8.3) den Ansätzen bei schwacher Kopplung viel ähnlicher ist als (8.1).

Ich danke Herrn Dr. SÜSSMANN für eine Diskussion zu Abschn. 6 und Herrn Dipl.-Phys. A. MÜLLENSIEFEN für eine Nachprüfung der Rechnungen.

---

* Derartige Korrelationen treten auch bei einer Lösung des Eigenwertproblems (6.26) auf, falls man nicht die Näherung von LP (7.1) macht. Es wäre interessant festzustellen, wie gut (6.26) bei starker Kopplung ist.

Zeitschrift für Physik, Bd. 146, S. 588—614 (1956)

Aus dem Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft in Berlin-Dahlem

Faltungspolynom und Gitterfaktor parakristalliner Gitterwerke*

Von

R. Hosemann, R. Bonart und G. Schoknecht

Mit 12 Figuren im Text

(Eingegangen am 10. Juli 1956)

Erweiterung der Theorie des idealen Parakristalls auf Raumgitter mit Korrelationen zwischen benachbarten Zellenkanten. Im Bereich der ausgeprägten, d.h. der sich stark aus dem diffusen Untergrund erhebenden und der sehr diffusen, d.h. kaum mehr aus dem diffusen Untergrund hervortretenden Reflexe ist der früher berechnete parakristalline Gitterfaktor eine ausreichende Näherung.

1. Einleitung

Die Interferenztheorie des idealen Parakristalls** vermag aus Daten des Beugungsbildes Auskunft zu geben über die statistischen Abstandsverhältnisse der Atome in nichtkristallinen Gittern. Sie stellt eine Brücke her zwischen Flüssigkeits- und Kristalltheorie. In ihrer ersten Fassung** enthält sie noch einige Unklarheiten und Mängel, die im folgenden beseitigt werden sollen.

Der Erwartungswert für die Intensitätsfunktion eines idealen Parakristalls lautete***

$$J(b) = \overline{N}(\overline{f^2} - \overline{f}^2) + \frac{1}{v_r}\overline{f}^2\,(\widehat{Z^{1/v_r}|S|^2}). \tag{1}$$

Dabei ist $f(b)$ die Fourier-Transformierte der Elektronendichteverteilung und v_r das mittlere Volumen einer Gitterzelle, $\overline{N}$ die mittlere Zahl der Gitterzellen, die in dem von der Gestaltfunktion $s(x)$ des Parakristalls† definierten Volumen V liegen

$$\int s(x)\,dv_x = V; \qquad \overline{N}\,v_r = V \tag{2}$$

und $S(b)$ die Fourier-Transformierte von s, bekannt als „Gestaltamplitude". $Z^{1/v_r}(b)$ ist der parakristalline Gitterfaktor, wobei $1/v_r$ ein Index ist und anzeigt, daß Z^{1/v_r} eine Mannigfaltigkeit von „humps" aufweist, deren jeder um einen reziproken Gitterpunkt b_k herum liegt

* Herrn Professor I. Stranski zum 60. Geburtstag gewidmet.

** Im folgenden werden diese in Z. Physik **128**, 1 (1950) und Z. Physik **128**, 465 (1950) erschienenen Arbeiten mit I und II bezeichnet.

*** Siehe II Gl. (45) und (47). Den Ausdruck „Intensitätsfunktion" gebraucht Deas (1952). Multipliziert man J mit Thomson- und Polarisationsfaktor, erhält man einen Ausdruck für die kohärent gestreute Röntgenstrahlung.

† $s(x)$ wurde als „shape-function" von Ewald (1940) bei Kristallen eingeführt. Für Parakristalle erlangt diese Hilfsfunktion eine noch größere Bedeutung.

und im FOURIER-Raum einen Integralwert $1/v_r$ aufweist, wobei über den zugehörigen diffusen Untergrund mitintegriert ist. Mit abnehmenden Gitterstörungen zweiter Art (auch flüssigkeitsstatistische Gitterstörungen genannt) entartet Z^{1/v_r} in die „Lattice-peak-function" der Kristalle, die mit EWALD (1940) lautet

$$\left.\begin{aligned} \text{Kristall:}\quad Z^{1/v_r}(b) &= \frac{1}{v_r} \sum_{h_1=-\infty}^{+\infty} \sum_{h_2=-\infty}^{+\infty} \sum_{h_3=-\infty}^{+\infty} P(b-b_h), \\ b_h &= h_1 b_1 + h_2 b_2 + h_3 b_3, \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

wobei $P(b-b_h)$ eine Punktfunktion vom Gewicht 1 am Orte $b=b_h$ ist, der auch Gitterpunkt des „reziproken Gitters" mit den Zellenkantenvektoren b_1, b_2, b_3 genannt wird. Der reziproke Vektor b spannt den FOURIER-Raum des vom Ortsvektor x aufgespannten physikalischen Raumes auf und ist mit dem Einheitsvektor s_0 der Primärstrahlung und demjenigen Einheitsvektor s in Richtung der gestreuten Strahlung verbunden durch

$$b = (s_0 - s)/\lambda,$$

wobei λ die Röntgenwellenlänge ist. (3) ist völlig gleichbedeutend mit der von LAUE (1914) eingeführten Gitteramplitude $G(b)$

$$\left.\begin{aligned} \text{Kristalle:}\quad Z^{1/v_r} &\equiv G(b) \\ &= \lim_{M\to\infty} \frac{\sin \pi M(a_1 b) \sin \pi M(a_2 b) \sin \pi M(a_3 b)}{\sin \pi (a_1 b) \sin \pi (a_2 b) \sin \pi (a_3 b)}, \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

wobei die Vektoren a_1, a_2, a_3 die Zellenkanten des Kristalls sind und das Symbol $\equiv$ das von HOSEMANN-BAGCHI (1953) eingeführte Äquivalenzzeichen für Funktionenkomplexe ist. Denn wenngleich (3) mit (4) nicht mathematisch identisch ist, so entsteht durch Faltung mit dem Gestaltfaktor $|S|^2$ in (1) aus beiden doch dieselbe Funktion $J(b)$*. Es ist nicht uninteressant darauf hinzuweisen, daß die Gitteramplitude G in gleicher Weise äquivalent ist mit dem Gitterfaktor $|G|^2$ der Kristalle. Dahingegen interessiert bei Parakristallen nur der Gitterfaktor, der nach I Gl. (35) gegeben ist durch**

$$Z^{1/v_r}(b) = \prod_{k=1}^{3} \mathfrak{Re}\, \frac{1+F_k}{1-F_k} + \frac{1}{v_r} P(b-0). \tag{5}$$

---

* Das Faltungsprodukt zweier Funktionen g_1, g_2 im x-Raum bzw. von G_1 und G_2 im b-Raum ist definiert durch

$$\widehat{g_1 g_2} = \int g_1(y)\, g_2(x-y)\, dv_y; \quad \widehat{G_1 G_2} = \int G_1(c)\, G_2(b-c)\, dv_c,$$

wobei dv_y, dv_c Volumelemente in beiden Räumen sind.

** Der zweite Summand rechts in (5) ist allerdings in I (35) und allen späteren Publikationen versehentlich vergessen. In den Endgleichungen, die (1) entsprechen, ist aber stets der durch ihn verursachte Reflex (0, 0, 0) diskutiert worden, der stets kristallin ist und den wesentlichen Anteil zur Kleinwinkelstreuung beisteuert.

Hierin sind die $F_k(b)$ die sog. Statistikfaktoren und definiert als FOURIER-Transformierte der sog. Koordinationsstatistiken $H_k(x)$:

$$F_k(b) = \mathfrak{F}(H_k); \qquad k = 1, 2, 3. \tag{6}$$

Sie geben die (a-priori-)Häufigkeit für das Auftreten eines Kantenvektors $a_k = x$ im parakristallinen Raumgitter mit reinen Gitterstörungen zweiter Art*. Die FOURIER-Transformierte G von g und die Inverstransformierte g von G ist definiert durch

$$G(b) = \mathfrak{F}(g) = \int g(x)\, e^{-2\pi i (bx)}\, dv_x \tag{7}$$

$$g(x) = \mathfrak{F}^{-1}(G) = \int G(b)\, e^{2\pi i (bx)}\, dv_b, \tag{8}$$

wobei wieder dv_x, dv_b Volumelemente im x- bzw. im b-Raum sind.

Die Theorie des idealen Parakristalls hat aber noch einen Mangel**. Die verwackelten Gitterzellen dürfen streng genommen nur Parallelepipede sein (vgl. Fig. 2). Es ist nicht einzusehen, daß Realstoffe in dieser Weise ungeordnet sind. Ziel der vorliegenden Untersuchung ist es daher, den Gitterfaktor (5), der streng nur für derartige spezielle Verwacklungen (Fig. 2) gilt, zu erweitern auf beliebig verwackelte parakristalline Raumgitter (Fig. 1) und zu prüfen, inwieweit dann (5) noch als Näherung gelten darf.

Da insbesondere die Möglichkeit einer mehrdimensionalen Gitterentfaltung bisher von vielen bezweifelt wurde, so soll zur Ableitung dieses erweiterten parakristallinen Gitterfaktors im folgenden zunächst ein zweidimensionales parakristallines Punktgitter und sein Faltungsquadrat eingehend diskutiert werden. Der letzte Abschnitt behandelt ein entsprechendes Modell, sein lichtoptisch hergestelltes Faltungsquadrat und die an ihm gemessenen und berechneten Faltungsintegrale***.

2. Korrelationen in zweidimensionalen parakristallinen Punktgittern

Betrachtet wird nun ein zweidimensionales Punktgitter mit verwackelten, von den Kantenvektoren a_1, a_2 aufgespannten Gitterzellen, wobei in jeder Ecke einer Gitterzelle jeweils ein Punktatom vom Gewicht 1 liegen soll, die übrige Gitterzelle aber leer ist. Der Strukturfaktor $|f|^2$ ist dann identisch vom Werte 1, wenn außerdem Gitterstörun-

* Treten gleichzeitig Gitterstörungen erster Art auf wie thermische Versetzungen [vgl. hierzu Fig. 6 und 8 bei HOSEMANN (1954)], so sind die Kantenvektoren a_k nicht zwischen den Schwerpunkten entsprechender Atome, sondern zwischen ihren „Bezugspunkten" aufzuspannen. Letztere entsprechen den Gitterpunkten, um die die Atomschwerpunkte thermisch oszillieren.

** Hierauf machten A. GUINIER und G. POROD in brieflichen Mitteilungen freundlicherweise aufmerksam.

*** Ausführlich beschrieben bei HOSEMANN-SCHOKNECHT-KAST (1956).

gen erster Art fehlen. Vorausgesetzt, die Theorie des idealen Parakristalls stimmt, so entartet (1) dann in

$$J(b) = \frac{1}{v_r} \widehat{Z^{1/v_r} |S|^2}, \tag{9}$$

wobei v_r nun die mittlere Fläche einer Gitterzelle und die Inverstransformierte s von S eine zweidimensionale Flächengestaltfunktion ist, während Z^{1/v_r} in (5) nur über zwei Dimensionen $k = 1, 2$ zu errechnen ist.

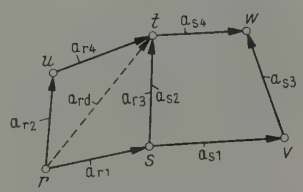


Fig. 1. Zwei zweidimensionale parakristalline Gitterzellen und ihre Kantenvektoren. ○ ○ Punktatome

In Fig. 1 ist ein derartiges parakristallines Punktgitter schematisch dargestellt, wobei in zwei benachbarten Gitterzellen r, s die Kantenvektoren zwischen den Punktatomen eingezeichnet sind. Dabei werden die vom Atom r, s nach rechts und oben weisenden Kantenvektoren mit a_{r1}, a_{r2} bzw. a_{s1}, a_{s2} und die ihnen in der Zelle gegenüberliegenden Kanten mit a_{r4}, a_{r3} bzw. a_{s4}, a_{s3} bezeichnet. Da alle Zellen r geschlossene Vierecke sein müssen, folgt also

$$a_{r1} + a_{r3} = a_{r2} + a_{r4} \quad \text{für alle } r \tag{10}$$

(Viereckbeziehung). Da benachbarte Gitterzellen in einem parakristallinen geschlossenen Netzwerk notwendig eine Kante gemeinsam haben, folgt weiterhin

$$a_{r4} = a_{u1}, \qquad a_{r3} = a_{s2} \quad \text{für alle } r \tag{11}$$

(Netzwerkbeziehung). Zählt man in allen Gitterzellen die Häufigkeitsverteilung der Kantenvektoren a_{r2} aus, so muß sich innerhalb der statistischen Fehler für die rechts im Netz liegenden a_{r2} dieselbe Häufigkeitsfunktion $H_2(x)$ ergeben wie für die in der linken Gitterbereichhälfte liegenden. Andernfalls hat man es nicht mit einem, sondern mit mehreren parakristallinen Gitterbereichen zu tun. Da man aber hierbei zugleich die a_{s2} auszählte, so folgt aus (10), daß auch die a_{r3} dieselbe Statistik $H_2(x)$ aufweisen müssen wie die a_{r2}. Ebenso müssen die a_{r1} dieselbe Häufigkeitsverteilung $H_1(x)$ zeigen wie die a_{r4}. Also folgt

$$\left.\begin{array}{lll} a_{r4} = x \text{ oder } a_{r1} = x & \text{hat Häufigkeit} & H_1(x) \\ a_{r3} = x \text{ oder } a_{r2} = x & \text{hat Häufigkeit} & H_2(x) \end{array}\right\} \tag{12}$$

(Definition eines parakristallinen Gitterbereiches). Debye-Menke (1931) würden die Funktionen H_1, H_2 „a-priori-Häufigkeiten" nennen*. In

* Allerdings mitteln sie diese Statistiken stets über den Raumwinkel und erhalten aus vielen derartigen Statistiken dann nach Multiplikation mit v_r die a-priori-Wahrscheinlichkeit $W(r)$, die kugelsymmetrisch ist ($r = |\mathfrak{x}|$).

I und II wurden sie „Koordinationsstatistiken" genannt. Insbesondere liefern ihre Schwerpunkte $\bar{x}_1$ und $\bar{x}_2$ die Mittelwerte für a_{r1}, a_{r4} bzw. a_{r2}, a_{r3}:

$$\left.\begin{aligned} \bar{a}_1 = \bar{a}_4 = \bar{x}_1 = \int x\, H_1(x)\, dv_x \\ \bar{a}_2 = \bar{a}_3 = \bar{x}_2 = \int x\, H_2(x)\, dv_x. \end{aligned}\right\} \tag{13}$$

Natürlich haben die Beziehungen (12), (13) nur im Großzahlversuch einen strengen Sinn. Nur dann erreicht man mit genügender Genauigkeit „Erwartungswerte". An anderer Stelle wurde gezeigt*, daß im Röntgenstreuversuch infolge der mangelnden Präzision der Beugungsapparatur und der Vielzahl der Atome die Abweichungen individueller Präparate vom Erwartungswert unbeobachtbar klein sind und daß man durch ξ-Mittelung auch den Erwartungswert eines nur aus wenigen Atomen bestehenden Gitterbereiches definieren kann, wobei man sich zugleich von den schwer berechenbaren individuellen Geistern individueller Strukturen befreit. Die Statistiken H_1, H_2 sind also — wenigstens im Gedankenexperiment — aus Realstrukturen mit großer Teilchenzahl auszählbar und kommen dem Erwartungswert beliebig nahe. Den schwer zu handhabenden Begriff der a-priori-Statistiken werden wir in Zukunft nicht benutzen, um Mißverständnisse zu vermeiden.

Bezeichnen wir die Abweichung, die die Komponente $a_{r1\mathfrak{e}}$ auf den Einheitsvektor $\mathfrak{e}$ von ihrem Mittelwert (13) in der Gitterzelle r zeigt, mit $\delta a_{r1\mathfrak{e}}$

$$\delta a_{r1\mathfrak{e}} = (a_{r1} - \bar{a}_{r1}, \mathfrak{e}). \tag{13a}$$

Der Mittelwert dieser quadrierten Größe ist ein Maß für das Schwankungsquadrat der auf $\mathfrak{e}$ projizierten Häufigkeitsverteilung $H_1(x)$

$$\overline{(\delta a_{r1\mathfrak{e}})^2} = (\Delta a_{1\mathfrak{e}})^2 = \int (x - \bar{x}_1, \mathfrak{e})^2\, H_1(x)\, dv_x. \tag{14}$$

Natürlich gilt analog (12) und (13)

$$\left.\begin{aligned} \overline{(\delta a_{r1\mathfrak{e}})^2} = \overline{(\delta a_{r4\mathfrak{e}})^2} = (\Delta a_{1\mathfrak{e}})^2, \\ \overline{(\delta a_{r2\mathfrak{e}})^2} = \overline{(\delta a_{r3\mathfrak{e}})^2} = (\Delta a_{2\mathfrak{e}})^2 = \int (x - \bar{x}_2, \mathfrak{e})^2\, H_2(x)\, dv_x. \end{aligned}\right\} \tag{15}$$

Zwischen den einzelnen Schwankungsgrößen der eine Gitterzelle r umspannenden Vektoren a_{r1}, a_{r2}, a_{r3}, a_{r4} besteht wegen (10) eine Korrelation. Haben die Gitterzellen insbesondere die Gestalt von Parallelogrammen (Fig. 2), so ist sie zwischen gegenüberliegenden Kanten sehr groß, nämlich gegeben durch

$$a_{r1} = a_{r4}; \qquad a_{r2} = a_{r3}, \tag{16}$$

zwischen benachbarten Zellenkanten a_{r1}, a_{r2} oder a_{r2}, a_{r4} usw. aber verschwindend. Das beweist man sofort, indem man die Differenz $a_{r4} - a_{r1}$

* Siehe Hosemann-Bonart (1956).

gegenüberliegender Kanten betrachtet*. Nach (10) ist diese gleich $a_{r3} - a_{r2}$. Bildet man ihre e-Komponenten und deren mittleres Schwankungsquadrat, so folgt unter Benutzung von (13) bis (15)

$$\left.\begin{aligned}\overline{(a_{r4} - a_{r1}, e)^2} &= \overline{(a_{r4} - a_{r1}, e)\,(a_{r3} - a_{r2}, e)} \\ &= \overline{\delta a_{r4e}\,\delta a_{r3e}} + \overline{\delta a_{r1e}\,\delta a_{r2e}} - \overline{\delta a_{r1e}\,\delta a_{r3e}} - \overline{\delta a_{r2e}\,\delta a_{r4e}}.\end{aligned}\right\} \quad (17)$$

Falls also zwischen benachbarten Zellenkanten keine Korrelationen bestehen, so sind die rechts in (17) stehenden Mittelwerte der Produkte gleich den Produkten der Mittelwerte und letztere verschwinden alle wegen der Definition (13), (13a) der Mittelwerte und ihrer Abweichungen. Dann ist auch die linke Seite in (17) Null, was nur möglich ist, wenn (16) für alle Gitterzellen erfüllt ist. Sobald also die Gitterzellen keine Parallelogramme sind (Fig. 1), müssen notwendig gewisse Korrelationen zwischen den in einer Gitterzelle benachbarten Kanten bestehen.

Dieser Korrelation kann man durch Einführen einer Häufigkeitsfunktion $g(a_1, a_2, a_3)$ Rechnung tragen, wobei die dimensionslose Größe $g(a_1, a_2, a_3)\, da_1\, da_2\, da_3$ die Wahrscheinlichkeit angibt, beim Auszählen eine Gitterzelle zu finden, deren Kantenvektoren a_{r1}, a_{r2}, a_{r3} innerhalb der mehrdimensionalen Toleranzen da_1, da_2, da_3 die Größen a_1, a_2, a_3 haben.

Ist nun

$$\varrho_\infty(x) = \sum_{k=1}^{\infty} P(x - x_k) \quad (18)$$

ein unbegrenzt großes parakristallines Punktgitter der oben beschriebenen Eigenschaften (10) bis (15), so ist mit Hosemann-Bonart (1956) der in (9) benutzte Gitterfaktor bis auf einen Zahlenfaktor die Fourier-Transformierte des Faltungsquadrates von (18). Berücksichtigt man auch den Zahlenfaktor, so gilt quantitativ

$$Z^{1/v_r} = \mathfrak{F}(z^1) \quad (19)$$

$$z^1(x) = \lim_{M\to\infty} \frac{1}{M} \sum_{k=1}^{M} \sum_{i=1}^{M} P(x - x_i + x_k). \quad (20)$$

Beispielsweise folgt für $i = k$ eine bei $x = 0$ liegende Punktfunktion vom Gewicht 1, während für $i \neq k$ nur Punktfunktionen außerhalb $x = 0$ in (20) entstehen. Interessieren wir uns z.B. für i, k-Kombinationen

$$x_i - x_k = a_{r1}, \quad (21)$$

so liefern diese bei $x = \bar{a}_1$ einen Hump, den wir leicht berechnen können, indem wir $g(a_1, a_2, a_3)$ multiplizieren mit $P(x - a_1)$ und dieses Produkt

* In einer brieflichen Mitteilung machte Herr Porod freundlicherweise auf diesen Beweis aufmerksam.

über alle a_1, a_2, a_3 integrieren. Offensichtlich gewinnen wir dadurch nichts anderes als die Koordinationsstatistik H_1:

$$\iiint g(a_1, a_2, a_3)\, P(x - a_1)\, d a_1\, d a_2\, d a_3 = H_1(x) \quad \text{mit} \quad x = a_1. \tag{22}$$

Sammelt man in gleicher Weise in (20) alle i, k-Kombinationen mit $x_i - x_k = a_{r2}$, so folgt

$$\iiint g(a_1, a_2, a_3)\, P(x - a_2)\, d a_1\, d a_2\, d a_3 = H_2(x) \quad \text{mit} \quad x = a_2. \tag{23}$$

Sammelt man statt (21) die Kombinationen $x_i - x_k = -a_{r1}$, so liefern sie Punktfunktionen in der Nachbarschaft von $x = -\bar{a}_1$, die sich wieder zu einem Hump vereinen. Statt (22) folgt für ihn

$$\iiint g(a_1, a_2, a_3)\, P(x + a_1)\, d a_1\, d a_2\, d a_3 = H_1(-x). \tag{24}$$

Diese Funktion ist zentrosymmetrisch in bezug auf den Punkt $x = 0$ zu $H_1(x)$ und sorgt dafür, daß $z^1(x)$ wie jedes Faltungsquadrat bei $x = 0$ ein Symmetriezentrum hat. In gleicher Weise liefert $x_i - x_k = -a_{r2}$ einen zu $H_2(x)$ zentrosymmetrischen Hump $H_2(-x)$. Schwieriger wird es, wenn man sich für die i, k-Kombination $a_{r1} + a_{r3} = x_i - x_k$ interessiert. Der entsprechende Hump liegt in der Nachbarschaft von $x = \bar{a}_1 + \bar{a}_2$ und lautet *

$$\iiint g(a_1, a_2, a_3)\, P(x - a_1 - a_3)\, d a_1\, d a_2\, d a_3 = H_{11}(x). \tag{25}$$

Die a_2-Integration läßt sich leicht durchführen. Integriert man sodann über a_3, so hat die Punktfunktion im Integranden von Null verschiedene Werte nur bei $a_3 = x - a_1$, also folgt

$$H_{11}(x) = \int g(a_1, x - a_1)\, d a_1. \tag{26}$$

Falls zwischen den Zellenkanten a_{r1} und a_{r3} keine Korrelationen bestehen, ist die Häufigkeit, eine Zelle der Kante $a_{r1} = a_1$ und $a_{r3} = a_3$ zu finden, gegeben durch $H_1(a_1)\, H_2(a_3)$. Interessiert man sich also für Zellen, deren Diagonale $a_1 + a_3$ den Wert x hat, so ist deren Häufigkeit gegeben durch

$$H_{11}(x) \to \int H_1(a_1)\, H_2(x - a_1)\, d a_1 = \widehat{H_1 H_2} \tag{27}$$

und dieses ist nichts anderes als das Faltungsprodukt von H_1 mit H_2 (vgl. Fußnote *, S. 589). Im allgemeinen Fall aber, wo zwischen den a_{r1} und a_{r3} Korrelationen bestehen, gilt statt (27) nur die nicht weiter ausrechenbare Integralgleichung (26), die nicht vom Faltungstyp ist. In gleicher Weise gewinnt man für die i, k-Kombination $a_{r2} - a_{r1} = x_i - x_k$

* Die von p_1 bzw. p_2 Kantenvektoren a_1 bzw. a_2 aufgespannte Abstandsstatistik wird $H_{p_1 p_2}$ genannt, die von p_1 Vektoren $-a_1$ und p_2 Vektoren a_2 aufgespannte entsprechend $H_{\bar{p}_1 p_2}$ usw.

die andere Diagonalstatistik $H_{\bar{1}1}$ in der Gitterzelle

$$H_{\bar{1}1}(x) = \int g(-a_1, x - a_1)\, d a_1, \tag{28}$$

die nur beim Fehlen von Korrelationen zwischen den a_{r1} und a_{r2} übergeht in das Faltungsprodukt

$$H_{\bar{1}1}(x) \to \int H_1(-a_1)\, H_2(x - a_1)\, d a_1 = \widehat{H_{\bar{1}} H_2}; \qquad H_{\bar{1}}(x) = H_1(-x). \tag{29}$$

Zur Berechnung der übrigen Statistiken $H_{p_1 p_2}(x)$ macht man davon Gebrauch, daß die oben eingeführte Häufigkeitsfunktion $g(a_1, a_2, a_3)$ für jede einzelne Gitterzelle des parakristallinen Gitterbereiches gilt. Folglich ist die Wahrscheinlichkeit, zwei benachbarte Gitterzellen mit den Zellenkanten $a_{r1} = a_1$; $a_{r2} = a_2$; $a_{r3} = a_3 = a_{s2}$; $a_{s1} = a_4$; $a_{s3} = a_6$ innerhalb der Bereiche $d a_1 \ldots d a_6$ anzutreffen, gegeben durch

$$g(a_1, a_2, a_3)\, g(a_4, a_3, a_6)\, d a_1 d a_2 d a_3 d a_4 d a_3 d a_6. \tag{30}$$

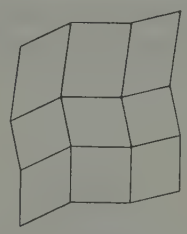


Fig. 2. Ein spezielles parakristallines Gitterwerk. Alle Gitterzellen sind Parallelogramme (dreidimensional entsprechend Parallelepipede). Es herrscht keine Korrelation zwischen angrenzenden Zellenkanten. Die Theorie I und II von 1950 gilt in Strenge

Interessiert man sich nun in (20) für die Kombination i, k mit $x_i - x_k = a_1 + a_4 + a_6$, so ist (30) zu multiplizieren mit $P(x - a_1 - a_4 - a_6)$ und zu integrieren. Die a_2- und a_3-Integrationen bieten keine Schwierigkeit. Substituiert man noch

$$P(x - a_1 - a_4 - a_6) = \widehat{P(x - a_1)\, P(x - a_4 - a_6)} \tag{31}$$

und bemerkt dazu, daß die Reihenfolge der Integrationen für Funktionenkomplex vertauschbar ist*, so liefert die a_1-Integration nach (22) den Term H_1, die a_4-Integration nach (25) und (26) den Term H_{11}. Insgesamt folgt also

$$H_{21}(x) = \widehat{H_1(x)\, H_{11}}(x). \tag{32}$$

Zwischen dem Kantenvektor a_{r1} und dem Diagonalvektor $a_{s1} + a_{s3}$ besteht also keine Korrelation als notwendige Folge der Voraussetzung, daß alle Zellen derselben Häufigkeit g folgen. In gleicher Weise folgt für $x_i - x_k = a_{r1} + a_{s1}$

$$H_{20}(x) = \widehat{H_1(x)\, H_1}(x). \tag{33}$$

Oder es ist

$$H_{12}(x) = \widehat{H_2(x)\, H_{11}}(x) \tag{34}$$

$$H_{\bar{1}2}(x) = H_2(x)\, H_{\bar{1}1}(x). \tag{35}$$

---

* Zur Definition des Funktionenkomplexes vgl. R. Hosemann u. S.N. Bagchi (1954).

Man kann das durch (20) definierte $z^1(x)$ also aus vier Grundelementen H_1, H_2, H_{11} und $H_{\bar{1}1}$ entfalten. Der folgende Abschnitt beschäftigt sich hiermit eingehend. Bestehen im besonderen auch nicht einmal Korrelationen zwischen den benachbarten Kanten einer Zelle, so gilt dazu noch (27) und (29). Das parakristalline Gitter läßt sich nun also allein aus zwei Elementen H_1 und H_2 entfalten, vermag aber nurmehr Zellen in Form von Parallelogrammen aufzuweisen (Fig. 2).

3. Die Entfaltung der zweidimensionalen Gesamtstatistik $z^1(x)$. Berechnung des zweidimensionalen parakristallinen Gitterfaktors

Um Irrtümern zu begegnen, sei bemerkt, daß eine Entfaltung parakristalliner Raumgitter sicherlich nicht so ohne weiteres möglich ist*, daß es nach Gl. (20) zur Berechnung ihrer Intensitätsfunktion aber auch nur darauf ankommt, das Faltungsquadrat z^1 ihrer Gitterpunktfunktion (18) zu entfalten. Dieses soll nun geschehen.

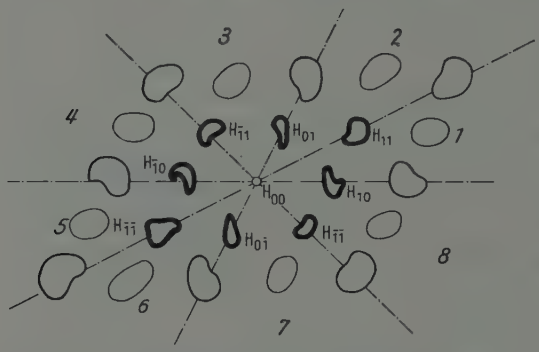


Fig. 3. Die parakristalline Gesamtstatistik $z^1(x)$ im zweidimensionalen Fall mit den acht Grundstatistiken (dick umrandet) und den übrigen daraus in acht Oktanten entfaltbaren Statistiken in Niveauliniendarstellung (schematisch)

Zunächst ist es übersichtlicher, entsprechend der Fußnote *, S. 594 die Koordinationsstatistiken H_1 und H_2 gelegentlich auszudrücken durch

$$\left.\begin{aligned} H_{10}(x) &= H_1(x); \\ H_{01}(x) &= H_2(x). \end{aligned}\right\} \quad (36)$$

Zerlegen wir $z^1(x)$ nun in acht Oktanten (Fig. 3), aufgespannt von den acht Grundstatistiken $H_{10}, H_{11}, H_{01}, H_{\bar{1}1}, H_{\bar{1}0}, H_{\bar{1}\bar{1}}, H_{0\bar{1}}, H_{1\bar{1}}$, so lassen sich alle in Oktant 1 liegenden Statistiken $H_{p_1 p_2}$ entfalten aus den beiden Begrenzungsstatistiken H_{10} und H_{11} usw.

Bequemer ist aber die folgende Berechnung, bei der die Oktanten 1,2 und 3,4 jeweils zu einem Quadranten zusammengefaßt sind. Man errechne zunächst alle Statistiken $H_{p_1 0}$. Für sie folgt aus (33)

$$\left.\begin{aligned} p_1 > 0: \quad & H_{p_1 0}(x) = P(x-0)\,\overbrace{H_{10}H_{10}\ldots\ldots H_{10}}^{p_1 \text{ mal}} \\ p_1 < 0: \quad & H_{p_1 0}(x) = P(x-0)\,\overbrace{H_{\bar{1}0}H_{\bar{1}0}\ldots\ldots H_{\bar{1}0}}^{|p_1| \text{ mal}}. \end{aligned}\right\} \quad (37)$$

* Die von Porod (1951) angestellten Überlegungen übersahen, daß in II die Entfaltung von z^1 durchgeführt wird.

In gleicher Weise lassen sich die „Achsenstatistiken" H_{0p_2} aus H_{01} bzw. $H_{0\bar{1}}$ durch $|p_2|$-fache Faltungsprodukte darstellen.

In gleicher Weise berechnet man für $p_1 > 0$ alle Statistiken $H_{p_1 1}$ durch $H_{p_1 1} = \widehat{H_{11} H_{p_1-1,0}}$, indem man also wieder von H_{11} längs der positiven Achse $(p_1, 0)$ vorwärtsgeht (Fig. 4). Dasselbe geschieht für die Statistiken $H_{1p_2} = \widehat{H_{11} H_{0,p_2-1}}$, falls $p_2 > 0$. Also findet man für alle Statistiken innerhalb der beiden Oktanten 1 und 2, die Achsenstatistiken (37) nicht mitgerechnet:

$$z_{11}(x) = \sum_{k=1}^{\infty} \widehat{H_{kk} \left\{ P(x-0) + \sum_{i=1}^{\infty} (H_{i0} + H_{0i}) \right\}}. \tag{38}$$

Die beiden Oktanten 3 und 4 liefern in gleicher Weise

$$z_{\bar{1}1}(x) = \sum_{k=1}^{\infty} \widehat{H_{\bar{k}k} \left\{ P(x-0) + \sum_{i=1}^{\infty} (H_{\bar{i}0} + H_{0i}) \right\}}. \tag{39}$$

Für die $H_{kk}(x)$ aber gilt analog (37), da sie die Häufigkeitsverteilung einer Vektorsumme aus k statistisch voneinander unabhängig schwankenden Diagonalvektoren a_{rd} darstellt (Fig. 2)

$$\left. \begin{array}{l} H_{kk} = P(x-0)\, \overbrace{H_{11} H_{11} \ldots \ldots H_{11}}^{k\text{-mal}} \\ \qquad (\text{falls } k > 0). \end{array} \right\} \tag{40a}$$

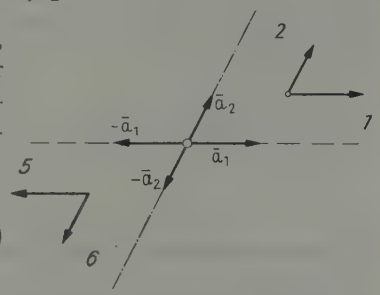


Fig. 4. Zur Berechnung des zweidimensionalen Faltungspolynoms der Gln. (37) bis (41) im Quadranten 1,2

Da das durch (20) definierte $z^1(x)$ wie jedes Faltungsquadrat bei $x = 0$ ein Symmetriezentrum hat, so liefern die Statistiken in den Oktanten 5,6 und 7,8 Beiträge $z_{\bar{1}\bar{1}}$ und $z_{1\bar{1}}$, für die analog (29) gilt

$$z_{\bar{1}\bar{1}}(x) = z_{11}(-x); \qquad z_{1\bar{1}}(x) = z_{\bar{1}1}(-x). \tag{40b}$$

Die Gesamtstatistik (20) läßt sich also durch das folgende Faltungspolynom ausdrücken:

$$\left. \begin{array}{l} z^1(x) = \sum\limits_{p_1=-\infty}^{\infty} \sum\limits_{p_2=-\infty}^{\infty} H_{p_1 p_2}(x) \\ \quad = P(x-0) + \sum\limits_{p_1=-\infty}^{\infty} H_{p_1,0} + \sum\limits_{p_2=-\infty}^{\infty} H_{0,p_2} + z_{11} + z_{\bar{1}1} + z_{\bar{1}\bar{1}} + z_{1\bar{1}}. \end{array} \right\} \tag{41}$$

Etwas ganz Neuartiges tritt in parakristallinen Gittern auf: Während in kristallinen Gittern jede beliebige einfach-primitive Gitterzelle gleichberechtigt als Elementarzelle wählbar ist, gibt es in parakristallinen

Gittern eine und nur eine vor allen anderen einfach-primitiven Gitterzellen ausgezeichnete Elementarzelle, die allein man im Faltungspolynom (41) verwenden darf.

Um das einzusehen, ist in Fig. 5 ein Haufwerk von Elementarzellen gezeichnet, die keine Parallelogramme sind, damit also entsprechend (17) Korrelationen in allen vier Zellecken zwischen den dort zusammenstoßenden Zellkanten zeigen, siehe z. B. Zelle 1. Diese Korrelationen sind durch Kreisbögen veranschaulicht. Die Korrelationen bringen es mit sich, daß entsprechend (26) und (28) die Diagonalstatistik H_{11}, $H_{\bar{1}1}$ nicht aus den Statistiken der Kanten, die die Diagonale aufspannen, entfaltet werden kann. Anders sieht es in der einfach primitiven Gitterzelle 2 aus. Hier läßt sich entsprechend (32) die Statistik H_{21} der langen Diagonale aus den Statistiken H_{10}, H_{11} der sie aufspannenden Viereckskanten entfalten. Zwischen Kante a_{r1} und a_{rd} (vgl. Fig. 1) des Vierecks 2 in Fig. 5 herrscht dagegen eine starke Korrelation, weil die Dreiecksbeziehung gilt

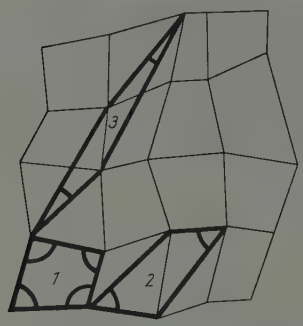


Fig. 5. Zweidimensionales parakristallines Gitter mit Elementarzelle 1 und anderen einfach-primitiven Gitterzellen 2, 3. Die Kreisbogen verbinden Kanten mit Korrelation

$$a_{rd} = a_{r1} + a_{r3}.$$

Also ist die Statistik H_{01} der kurzen Diagonale des Vierecks 2 nicht als Faltungsprodukt der Viereckskantenstatistiken $H_{\bar{1}0}$ und H_{11} darstellbar

$$H_{01} \neq \widehat{H_{\bar{1}0} H_{11}}; \quad \text{dagegen} \quad H_{21} = \widehat{H_{10} H_{11}}. \tag{41 a}$$

Ähnliches gilt für das Viereck 3, das auch eine einfach primitive Gitterzelle ist. Die Statistik H_{23} der langen Diagonale ist wieder durch Faltung der Statistiken H_{11} mit H_{12} der Viereckkanten errechenbar, nicht aber die Statistik H_{01} der kurzen Diagonale aus den Kantenstatistiken $H_{\bar{1}\bar{1}}$ und H_{12} des Vierecks 3 gewinnbar

$$H_{01} \neq \widehat{H_{\bar{1}\bar{1}} H_{12}}; \quad \text{dagegen} \quad H_{23} = \widehat{H_{11} H_{12}}. \tag{41 b}$$

Man lernt hieraus, daß die Entfaltung keine Rückwärtsschritte enthalten darf:

$$\left.\begin{aligned} &H_{ik} = \widehat{H_{i_1,k_1} H_{i_2,k_2} \cdots H_{i_n,k_n}}, \\ \text{wobei} \quad &i_1 + i_2 + \cdots + i_n = i; \quad k_1 + k_2 + \cdots + k_n = k \end{aligned}\right\} \tag{41 c}$$

und alle i_s das Vorzeichen von i, und alle k_s das Vorzeichen von k haben. Außerdem darf der Polygonzug der Teilvektoren keine einzige Korrelationsstelle zeigen, wie sie in Fig. 5 etwa durch Winkelbogen bezeichnet

war. Es ist also auf keinen Fall H_{32} aus drei H_{10} und zwei H_{01} entfaltbar, weil dabei mindestens einmal Zellenkantenvektoren a_{r1} und a_{r3} zusammenstoßen. Die einzige Möglichkeit, H_{32} korrelationslos zu gewinnen, ist also

$$H_{32} = \widehat{H_{11}\,\widehat{H_{11}\,H_{10}}}. \tag{41 d}$$

Dabei ist natürlich die Reihenfolge der Grundstatistiken beliebig kommutierbar.

Das Viereck 1 in Fig. 5 ist also vor allen anderen Vierecken 2, 3, ... dadurch ausgezeichnet, daß es die größte Zahl von Korrelationen enthält. Wir nennen es die Elementarzelle des parakristallinen Gitters. Alle diese sich aus der Definition eines parakristallinen Gitters [alle Elementarzellen haben dasselbe $g(a_1, a_2, a_3)$ und die höchste Zahl von Korrelationen] ergebenden Details lassen sich in der in Fig. 3 schematisch dargestellten Vorschrift zusammenfassen, daß das Gitter in acht Oktanten aus den jeweils die einzelnen Oktanten begrenzenden Grundstatistiken der Elementarzelle zu entfalten sei. Das Ergebnis ist das Faltungspolynom (41), das eindeutig und nur auf eine Weise für ein parakristallines Gitter definierbar ist*.

In Abschnitt 5 wird ein durchgerechnetes Beispiel gebracht. Aus dem lichtoptisch hergestellten Faltungsquadrat der Struktur erkennt man unmittelbar, welches die parakristalline Gitterzelle ist. Ihre physikalische Realität liegt darin begründet, daß sie die Nachbaratome fixiert, zu denen die engsten Bindungen bestehen, die Abstandsschwankungen also am geringsten sind. Nur im Entartungsfall, daß alle Grundstatistiken Punktfunktionen sind, geht diese Bevorzugung einer gewissen Elementarzelle verloren. Denn nun sind alle Abstandsschwankungen verschwindend klein. Der Sonderfall des idealen Kristalls ist erreicht.

Aus diesen Bemerkungen folgt auch notwendig, daß man zur Berechnung einer Statistik $H_{p_1 p_2}(x)$ auf die wahren Grundstatistiken zurückgreifen muß. Wir werden weiter unten beweisen, daß sich diese Grundstatistiken auch aus der Intensitätsfunktion (9) berechnen lassen. Das ist ein weiterer Beweis dafür, daß man in parakristallinen Gitterwerken an eine ganz gewisse Elementarzelle gebunden ist**.

---

* Man kann allgemein beweisen, daß stets dann eine und nur eine Elementarzelle möglich ist, wenn keine der 13 bzw. 4 Grundstatistiken (69) bis (71) in eine Form (72) entartet. Das in Abschn. 5 behandelte zweidimensionale Beispiel zeigt für $H_{11}(x)$ die Entartung (27). Deshalb kann man für sein Faltungspolynom drei verschiedene Elementarzellen wählen.

** Physikalisch bedeutet dies in Molekülgittern, daß die Kanten- und Diagonalvektoren der Elementarzellen den Bindungskräften benachbarter Moleküle entsprechen. Die Valenzstriche der Chemie sind also nicht nur durch ihre mittlere Größe, sondern auch durch ihre statistische Schwankung charakterisiert. Diese gibt gewichtige Einblicke in das Wesen der Haupt- und Nebenvalenzbindung.

Mittels des Faltungstheorems der Fourier-Transformation gelingt die Berechnung von (19) unter Benutzung von (37) bis (41) spielend*.

Führt man entsprechend (6) die folgenden Statistikamplituden ein

$$F_{10}(b) = \mathfrak{F}(H_{10}); \quad F_{01} = \mathfrak{F}(H_{01}); \quad F_{11} = \mathfrak{F}(H_{11}); \quad F_{\bar{1}1} = \mathfrak{F}(H_{\bar{1}1}), \tag{42}$$

so folgt für die Statistiken $H_{p_1,0}$ und H_{0,p_2} längs der positiven Achsen

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{F}\left\{\sum_{p_1=1}^{M} H_{p_1,0}(x) + \sum_{p_2=1}^{M} H_{0,p_2}(x)\right\} &= \sum_{q=1}^{M} F_{10}^q + F_{01}^q \\ = \frac{F_{10}}{1-F_{10}} + \frac{F_{01}}{1-F_{01}} + G_1; \quad G_1 &= -\frac{F_{10}^{M+1}}{1-F_{10}} - \frac{F_{01}^{M+1}}{1-F_{01}}, \end{aligned}\right\} \tag{43}$$

wobei $M \to \infty$. Schon bei kleinsten Gitterstörungen zweiter Art ist der Betrag von F_{10} und F_{01} zufolge (42) direkt neben $b = 0$ kleiner als 1. Mit $M \to \infty$ nimmt darum G_1 den Charakter einer bei $b = 0$ liegenden Punktfunktion an. Um auch ihr Gewicht (= Volumintegral im Fourier-Raum) zu berechnen, beachten wir zunächst, daß auch bei den Transformierten von (38) bis (40) derartige Punktfunktionen auftreten. Sie alle zusammen zu berechnen, gelingt auf die folgende Art:

Sicherlich erreicht die Gesamtstatistik $z^1(x)$ mit $|x| \to \infty$ einen konstanten Endwert. Denn die einzelnen Humps $H_{p_1 p_2}(x)$, aus denen sie sich nach (41) zusammensetzt, werden mit wachsender Entfernung von $x = 0$ wegen der Faltungsprozesse (37) bis (40) immer verschmierter und werden schließlich beliebig breit gegenüber ihrem mittleren Abstand. Da jeder Hump das Volumintegral 1 hat (die Grundstatistiken sind definitionsgemäß von auf 1 normiertem Volumintegral), so kommt mit wachsendem $|x|$ auf jede Gitterzelle vom Volumen v_r gemittelt je ein Integralbetrag 1. Es gilt also

$$\lim_{|x| \to \infty} z^1(x) = \frac{1}{v_r}. \tag{44}$$

Die Funktion $z^1 - 1/v_r$ konvergiert im Unendlichen also gegen den Wert Null. Ihre Transformierte $w(b)$ kann darum bei $b = 0$ keine dreidimensionale Punktfunktion enthalten. Es gilt darum unter Substitution von (19)

$$\mathfrak{F}\left(z^1 - \frac{1}{v_r}\right) = w(b) = Z^{1/v_r}(b) - \frac{1}{v_r} P(b - 0), \tag{45}$$

d.h.

$$Z^{1/v_r}(b) = w(b) + \frac{1}{v_r} P(b - 0). \tag{46}$$

$w(b)$ ist analytisch und kann bei $b = 0$ höchstens eine singuläre Stelle aufweisen, die aber nicht den Charakter einer dreidimensionalen Punkt-

* Das Faltungstheorem lautet

$$\mathfrak{F}\,\widehat{g_1 g_2} = \mathfrak{F}(g_1) \cdot \mathfrak{F}(g_2); \quad \mathfrak{F}^{-1}\widehat{G_1 G_2} = \mathfrak{F}^{-1}(G_1) \cdot \mathfrak{F}^{-1}(G_2).$$

funktion von endlichem Gewicht haben kann. Der kristalline Gitterfaktor (3) zeigt ebenso wie (46) bei $b=0$ eine Punktfunktion vom Gewicht $1/v_r$ $(h_1=h_2=h_3=0)$, aber auch in (5) taucht diese Punktfunktion auf.

Beschäftigen wir uns nun weiterhin allein mit $w(b)$, so können wir in Zukunft Summanden mit Punktcharakter wie G_1 in (43) weglassen. Dadurch wird die weitere Rechnung sehr einfach. Für die Statistiken auf den beiden negativen Achsen erhält man analog (43) dann (eine Punktfunktion G_2 nun weglassend)

$$\mathfrak{F}\left\{\sum_{p_1=-1}^{-\infty} H_{p_1,0}+\sum_{p_2=-1}^{-\infty} H_{0,p_2}\right\}=\frac{F_{10}^*}{1-F_{10}^*}+\frac{F_{01}^*}{1-F_{01}^*}, \tag{47}$$

denn nach (24) und (29) ist $H_{\bar{1}0}(x)$ zentrosymmetrisch zu H_{10}, seine FOURIER-Transformierte $F_{\bar{1}0}$ ist also konjugiert komplex zu F_{10}. Aber auch die Koordinationsstatistik $p_1=p_2=0$ in (41) darf nicht vergessen werden. Sie ist gegeben durch die M Summenden $i=k$ in (27), also eine Punktfunktion bei $x=0$ vom Gewicht 1:

$$H_{00}(x)=P(x-0). \tag{48}$$

Addiert man (43), (47) und (48), so erhält man als Anteil der Achsenstatistiken $p_1=0$ und $p_2=0$ von $w(b)$

$$1+2\,\Re e\left\{\frac{F_{10}}{1-F_{10}}+\frac{F_{01}}{1-F_{01}}\right\}. \tag{49}$$

Als nächstes errechnen wir die Transformierte aller Statistiken $H_{p_1 p_2}$ im rechten oberen Quadranten $p_1>0$, $p_2>0$. Diese Statistiken führten wir in (38) auf ein einfaches Faltungsprodukt von Grundstatistiken zurück. Bedenken wir, daß für $w(b)$ nur der nichtpunktförmige Anteil interessiert, daß also

$$\mathfrak{F}\left(\sum_{k=1}^{\infty} H_{kk}\right)=\frac{F_{11}}{1-F_{11}}, \tag{50}$$

wobei F_{11} in (42) definiert wurde, daß weiterhin die Transformierte der geschweiften Klammer in (38) analog (43) gegeben ist durch

$$1+\frac{F_{10}}{1-F_{10}}+\frac{F_{01}}{1-F_{01}}, \tag{51}$$

so folgt nach den Faltungssätzen der FOURIER-Transformation für die Transformierte w_{11} von z_{11} aus (38)

$$\mathfrak{F}(z_{11})=w_{11}(b)=\frac{F_{11}}{1-F_{11}}\left\{1+\frac{F_{10}}{1-F_{10}}+\frac{F_{01}}{1-F_{01}}\right\} \tag{52}$$

$$=\frac{F_{11}}{1-F_{11}}\cdot\frac{1-F_{10}F_{01}}{(1-F_{10})(1-F_{01})}. \tag{53}$$

Für die Transformierte aller Statistiken $z_{\bar{1}1}$ im oberen linken Quadranten von $z^1(p_1<0;\ p_2>0)$ folgt in gleicher Weise aus (39)

$$\mathfrak{F}(z_{\bar{1}1}) = w_{\bar{1}1}(b) = \frac{F_{\bar{1}1}}{1-F_{\bar{1}1}}\,\frac{1-F_{\bar{1}0}F_{01}}{(1-F_{\bar{1}0})(1-F_{01})}. \tag{54}$$

Da die Statistiken in den beiden unteren Quadranten $p_2<0$ konjugiert komplex sind zu (53) und (54), so folgt insgesamt für den w-Anteil des Gitterfaktors (46):

$$w(b) = 1 + 2\,\mathfrak{Re}\left\{\frac{F_{10}}{1-F_{10}} + \frac{F_{01}}{1-F_{01}} + w_{11} + w_{\bar{1}1}\right\}. \tag{55}$$

Für parakristalline Gitter mit verschwindenden Korrelationen (Fig. 2) vereinfacht sich dieser Ausdruck noch weiter, weil dann (27) und (29) gelten. Dann entartet (53) und (54) also zu

$$w_{11}(b) \to \frac{F_{10}}{1-F_{10}}\,\frac{F_{01}}{1-F_{01}}, \tag{56}$$

$$w_{\bar{1}1}(b) \to \frac{F_{10}^*}{1-F_{10}^*}\,\frac{F_{01}}{1-F_{01}}. \tag{57}$$

Setzt man beides ein in (55), so folgt

$$w(b) \to 1 + 2\,\mathfrak{Re}\left\{\frac{F_{10}}{1-F_{10}} + \frac{F_{01}}{1-F_{01}} + \frac{F_{01}}{1-F_{01}}\cdot 2\,\mathfrak{Re}\,\frac{F_{10}}{1-F_{10}}\right\} \tag{58}$$

$$= \left(1 + 2\,\mathfrak{Re}\,\frac{F_{10}}{1-F_{10}}\right)\left(1 + 2\,\mathfrak{Re}\,\frac{F_{01}}{1-F_{01}}\right) \tag{59}$$

$$= \mathfrak{Re}\,\frac{1+F_{10}}{1-F_{10}}\,\mathfrak{Re}\,\frac{1+F_{01}}{1-F_{01}}. \tag{60}$$

Dieses ist nichts anderes als der schon in (5) gegebene erste Summand des in I und II errechneten parakristallinen Gitterfaktors. Zieht man (46) hinzu, so ist damit zugleich bewiesen, daß (5) für parakristalline Gitter ohne Korrelation strenge Gültigkeit hat.

Wir beweisen nun, daß (5) bzw. (46) und (60) auch für Gitter mit Korrelation in gewissen Fourier-Raumbereichen eine gute Näherung ist. Dazu subtrahieren wir von (55) Gl. (58) und finden für diese Differenz $\delta w(b)$

$$\left.\begin{aligned}\delta w(b) &= 2\,\mathfrak{Re}\left\{w_{11} + w_{\bar{1}1} - \frac{F_{10}}{1-F_{10}}\,\frac{F_{01}}{1-F_{01}} - \frac{F_{\bar{1}0}}{1-F_{\bar{1}0}}\,\frac{F_{01}}{1-F_{01}}\right\}\\ &= 2\,\mathfrak{Re}\left[\left\{F_{11}\cdot\frac{1-F_{10}F_{01}}{1-F_{11}} - F_{10}F_{01}\right\}\frac{1}{(1-F_{10})(1-F_{01})}\right] +\\ &\quad + 2\,\mathfrak{Re}\left[\left\{F_{\bar{1}1}\cdot\frac{1-F_{\bar{1}0}F_{01}}{1-F_{\bar{1}1}} - F_{\bar{1}0}F_{01}\right\}\frac{1}{(1-F_{\bar{1}0})(1-F_{01})}\right].\end{aligned}\right\} \tag{61}$$

Also läßt sich der parakristalline Gitterfaktor gemäß (46), (55), (58) und (61) darstellen durch

$$Z^{1/v_r}(b) = \frac{1}{v_r}\,P(b-0) + \prod_{k=1}^{2}\mathfrak{Re}\,\frac{1+F_k}{1-F_k} + \delta w. \tag{62}$$

Zur Abschätzung des Korrekturgliedes (61) betrachten wir den Gitterfaktor im Schwerpunkt seiner Maxima. Sie sind nach I Gl. (30) durch die folgenden erweiterten LAUEschen Beziehungen gegeben*

$$(b\,\bar{a}_k) = h_k; \quad k = 1, 2, 3. \tag{63}$$

Die h_k sind ganze positive oder negative Zahlen einschließlich Null, in der Kristallographie als MILLERsche Indizes bekannt und numerieren entsprechend (3) die reziproken Gitterpunkte des parakristallinen Gitterfaktors, wobei gilt

$$b_1 = [\bar{a}_2\,\bar{a}_3]/v_r; \quad b_2 = [\bar{a}_3\,\bar{a}_1]/v_r; \quad b_3 = [\bar{a}_1\,\bar{a}_2]/v_r \quad v_r = (\bar{a}_1\,[\bar{a}_2\,\bar{a}_3]). \tag{64}$$

In diesen Gitterpunkten sind die Statistikfaktoren F_k positiv reell**. Bildet man den Quotienten von (61) und (60), so erhält man als prozentualen Fehler bei Vernachlässigung des Korrelationsgliedes (61) in den Reflexen also***

$$\frac{\delta w}{w} = \frac{2}{(1+|F_{10}|)\,(1+|F_{01}|)}\,[\Re\mathrm{e}\,(F_{11}+F_{\bar{1}1}) - 2\,|F_{10}|\,|F_{01}|]. \tag{65}$$

Stark aus dem Untergrund hervortretende parakristalline Reflexe sind nach I und II dadurch gekennzeichnet, daß

$$|1 - |F_{10}|| \ll 1; \quad |1 - |F_{01}|| \ll 1. \tag{66}$$

Dann ist auch der Ausdruck in der eckigen Klammer von (65) als Differenz zweier nahe beim Wert 2 liegender Größen klein gegen 1 und dasselbe gilt für $\delta w/w$. Der Bereich der Gasinterferenzen („reflexloser Streubereich" in I und II genannt) ist dadurch gekennzeichnet, daß

$$|F_{10}| \ll 1; \quad |F_{01}| \ll 1. \tag{67}$$

Dann ist der Ausdruck in der eckigen Klammer von (65) als Differenz zweier Kleingrößen selbst klein gegen 1 und dasselbe gilt auch für $\delta w/w$. Nur in dem Zwischenbereich der sehr diffusen Reflexe, wo die $|F_k|$ weder nahe beim Wert 1 noch nahe beim Wert 0 liegen, kann der relative Fehler (65) merklicher werden. Der absolute Fehler ist in diesem FOURIER-Bereich aber gleicher Größenordnung wie im Bereich starker Reflexe. Das lehrt (61). Setzt man in (63) rechts $h_k + \frac{1}{2}$, so hat man damit die Mittelpunkte der reziproken Gitterzellen definiert. In ihnen sind die F_k negativ reell. (65) liefert nun den relativen Fehler, den

* Exakt findet man diese Gleichung in HOSEMANN-BAGCHI (1951) auf S. 522 oben rechts.

** Streng gilt dies nur, wenn die Koordinationsstatistiken H_{10} und H_{01} ein Symmetriezentrum haben. Näheres hierzu bei HOSEMANN (1952) S. 1551f.

*** Vereinfachend ist hier ein Fehler zweiter Ordnung gemacht, nämlich statt $F_{11}\,\dfrac{1 - F_{10}F_{01}}{1 - F_{11}} - F_{10}F_{01}$ nur $F_{11} - F_{01}F_{10}$ eingesetzt.

man bei Vernachlässigung des Korrelationsgliedes bei der Berechnung des diffusen Untergrundes (background) zwischen den parakristallinen Reflexen macht, wenn man $|F_{01}|$, $|F_{10}|$ durch $-|F_{10}|$, $-|F_{01}|$ ersetzt. Im Bereich der starken Reflexe kann $\delta w/w$ also sehr groß werden, um im reflexlosen Streubereich zu verschwinden. Dagegen lehrt (61), daß der absolute Fehler auch im Bereich der starken Reflexe verschwindend ist.

Das Ergebnis der Abschätzung ist also, daß sich das Korrelationsglied (61) vornehmlich nur im Bereich der diffusen Reflexe sowohl in einer Beeinflussung der Reflexe selbst als auch in einer Veränderung des diffusen Untergrundes zwischen ihnen bemerkbar macht. Dieser Bereich eignet sich also sehr, eventuelle Korrelationsbeziehungen durch quantitative Background-Analyse zu erforschen. Dagegen üben diese im Bereich der starken Reflexe und im reflexlosen Streubereich keinen merklichen Einfluß auf den Gitterfaktor aus. Dort ist die Näherung (5) also in jedem Fall ausreichend.

Hieraus folgt auch, daß Kristallreflexe ganz unabhängig sind von Korrelationseinflüssen. Das Kristallgitter hat, manifestiert durch ideale Fernordnung, den höchsten Stand an Korrelationswirkung erreicht. Dort ist die Wahl einer Elementarzelle darum auch in nichts beschränkt Alle einfach primitiven Elementarzellen sind mathematisch gleichberechtigt. Im parakristallinen Gitter dagegen liefert (62) eindeutig eine bevorzugte Elementarzelle, deren Kantenvektorenstatistik aus den Statistikfaktoren F_{10} und F_{01} berechenbar ist. Diese mathematisch ausgezeichnete Elementarzelle ist zugleich physikalisch dadurch hervorgehoben, daß ihre Kantenvektoren den nahwirkenden Bindungskräften im Gitterverband entsprechen. Die aus der Intensitätsfunktion (9) errechenbaren Kantenstatistiken $H_{10}(x)$, $H_{01}(x)$ geben also Einblick in die statistischen Eigenschaften dieser Gitterkräfte*.

4. Der dreidimensionale parakristalline Gitterfaktor

Im dreidimensionalen Fall hängt die in (23) eingeführte Häufigkeitsfunktion der Kantenvektoren einer parakristallinen Elementarzelle von sieben voneinander unabhängigen Kantenvektoren ab. Wieder ist ein parakristallines Raumgitter dadurch definiert, daß die Wahrscheinlichkeit

$$g(a_1, a_2, a_3, a_4, a_5, a_6, a_7)\, da_1\, da_2\, da_3\, da_4\, da_5\, da_6\, da_7, \tag{68}$$

* Diese „geometrische" Theorie der Strukturen von Parakristallen, Flüssigkeiten usw. liefert also die mathematisch einfachste Form (das läßt sich allgemein beweisen), aus der Intensitätsfunktion der kohärenten Röntgenstreuung auf die statistischen Parameter der Struktur zurückzuschließen. Dadurch eröffnet sich die Möglichkeit, die mit Hilfe der Thermodynamik und statistischen Mechanik entwickelten „thermodynamischen" Intensitätsformeln zu überprüfen. Vgl. hierzu Fournet (1951) und Guinier-Fournet (1955) sowie die Beugungsmikroskopie von Hosemann-Bonart (1956).

in irgendeiner Gitterzelle r die individuellen Kantenvektoren von der Größe $a_{r1} = a_1$, $a_{r2} = a_2 \ldots$ innerhalb der Toleranzen da_1, $da_2 \ldots$ anzutreffen, „a priori" für alle Zellen r dieselbe ist*.

Infolge der nun in jeder Gitterzelle herrschenden Korrelationen zwischen benachbarten Kantenvektoren treten nun neben den sechs selbständigen Flächendiagonalstatistiken

$$H_{110}, H_{101}, H_{011}, H_{1\bar{1}0}, H_{10\bar{1}}, H_{01\bar{1}} \tag{69}$$

noch vier unabhängige Raumdiagonalstatistiken

$$H_{111}, H_{11\bar{1}}, H_{1\bar{1}1}, H_{\bar{1}11} \tag{70}$$

auf, zusammen mit den drei Koordinationsstatistiken

$$H_{100}, H_{010}, H_{001} \tag{71}$$

insgesamt also 13 Strukturparameter, die sich alle im parakristallinen Gitterfaktor bemerkbar machen. Nur beim Fehlen jeglicher Korrelationen lassen sich die Grundstatistiken (69), (70) wieder auf die Statistiken (71) zurückführen analog (27) und (29). Es gilt dann also z. B.

$$H_{110} = \widehat{H_{100} H_{010}}; \quad H_{1\bar{1}0} = \widehat{H_{100} H_{0\bar{1}0}}; \quad H_{11\bar{1}} = \widehat{H_{100} H_{010} H_{00\bar{1}}}. \tag{72}$$

Dabei ist wieder $H_{\bar{1}00}$ zentrosymmetrisch zu H_{100}

$$H_{\bar{1}00}(x) = H_{100}(-x). \tag{73}$$

Da nach Voraussetzung die g-Funktion (68) für alle Gitterzellen innerhalb eines parakristallinen Bereiches dieselbe ist, errechnet sich ganz analog (32) die Statistik H_{200}, H_{211} zu

$$H_{200} = \widehat{H_{100} H_{100}}; \quad H_{211} = \widehat{H_{111} H_{100}}. \tag{74}$$

Die (41) entsprechende Gesamtstatistik

$$z^1(x) = \sum_{p_1=-\infty}^{\infty} \sum_{p_2=-\infty}^{\infty} \sum_{p_3=-\infty}^{\infty} H_{p_1 p_2 p_3}(x) \tag{75}$$

läßt sich nun aus den 13 Grundstatistiken (69) bis (71) entfalten. Für die FOURIER-Transformierte w_1 aller Achsenstatistiken $p_1 = 0$ bzw. $p_2 = 0$ bzw. $p_3 = 0$ ergibt sich analog (49)

$$w_1(b) = 1 + 2\,\mathfrak{Re}\left\{\frac{F_{100}}{1 - F_{100}} + \frac{F_{010}}{1 - F_{010}} + \frac{F_{001}}{1 - F_{001}}\right\}, \tag{76}$$

wobei wieder ein bei $b = 0$ liegender Summand G_1 ähnlich demjenigen in (43) weggelassen ist, da er zu $w(b)$ keinen Beitrag liefert. Die

* Statt „a priori" schreibt man hier besser „a fortiori". Denn die Unabhängigkeit der g ist der Kern der parakristallinen Theorie.

Transformierte w_{110} aller in den Seitenflächenquadranten $(p_1, p_2, 0)$ mit $p_1 > 0$; $p_2 > 0$ liegenden Statistiken lautet analog (51)

$$w_{110}(b) = \frac{F_{110}}{1 - F_{110}} \frac{1 - F_{100} F_{010}}{(1 - F_{100})(1 - F_{010})}. \tag{77}$$

Für den Quadranten $(p_1, p_2, 0)$ mit $p_1 < 0$; $p_2 > 0$ folgt entsprechend (52)

$$w_{\bar{1}10}(b) = \frac{F_{\bar{1}10}}{1 - F_{\bar{1}10}} \frac{1 - F_{\bar{1}00} F_{010}}{(1 - F_{\bar{1}00})(1 - F_{010})}. \tag{78}$$

Ebenso leicht berechnet man alle im Raumoktanten $p_1 > 0$, $p_2 > 0$, $p_3 > 0$ liegenden Statistiken $H_{p_1, p_2, 1}$, $H_{p_1, 1, p_3}$, H_{1, p_2, p_3}, indem man die Summe

$$w_{110} + w_{101} + w_{011} + 1 + \frac{F_{100}}{1 - F_{100}} + \frac{F_{010}}{1 - F_{010}} + \frac{F_{001}}{1 - F_{001}} \tag{79}$$

mit F_{111} multipliziert. Die letzten drei Summanden in (79) entsprechen den von H_{111} aus in Richtung der positiven Achsen a_{100}, a_{010}, a_{001} liegenden Statistiken, die drei ersten Summanden berücksichtigen alle in den drei von den a_{100}, a_{010}, a_{001} aufgespannten Flächen liegenden Statistiken, der Summand 1 schließlich die Eckstatistik H_{111} selbst.

Die Berechtigung, (79) mit F_{111} zu multiplizieren, beruht auf der rechts in (74) stehenden Faltungsrelation, derzufolge zwei Grundvektoren, die nicht zur selben Elementarzelle gehören, statistisch unabhängig voneinander schwanken. Bildet man weiterhin die Summe aller H_{kkk} in diesem Oktanten, so hat man alle innerhalb dieses Oktanten liegenden Statistiken erfaßt, wenn man diese analog zu (50) zu berechnende Summe mit (79) multipliziert. Es ergibt sich also für die Transformierte w_{111} aller dieser Statistiken (die Punktfunktion bei $b = 0$ wieder außer acht lassend):

$$\left.\begin{aligned} w_{111}(b) &= \frac{F_{111}}{1 - F_{111}} \times \\ &\times \left[1 + \frac{F_{100}}{1 - F_{100}} + \frac{F_{010}}{1 - F_{010}} + \frac{F_{001}}{1 - F_{001}} + w_{110} + w_{011} + w_{101}\right]. \end{aligned}\right\} \tag{80}$$

Addiert man nun alle 12 Flächenanteile (77) und alle acht Raumanteile (80) zu (76) und beachtet, das jeweils zwei von ihnen zueinander konjugiert komplex sind, so erhält man schließlich den durch (46) definierten w-Anteil des parakristallinen Gitterfaktors:

$$\left.\begin{aligned} w(b) = w_1 + 2\,\Re\mathrm{e}\,[&w_{110} + w_{101} + w_{011} + w_{1\bar{1}0} + w_{10\bar{1}} + w_{01\bar{1}} + \\ &+ w_{111} + w_{11\bar{1}} + w_{1\bar{1}1} + w_{\bar{1}11}]. \end{aligned}\right\} \tag{81}$$

Auch dieser Ausdruck vereinfacht sich wieder sehr, wenn Korrelationen zwischen benachbarten Zellenkanten vernachlässigbar sind, die Elemen-

tarzellen also Parallelepipede sind. Dann entartet (77) zufolge (72) zu

$$w_{110}(b) \to \frac{F_{100}}{1-F_{100}} \cdot \frac{F_{010}}{1-F_{010}} \tag{82}$$

und (80) zu

$$w_{111}(b) \to \frac{F_{100}}{1-F_{100}} \frac{F_{010}}{1-F_{010}} \frac{F_{001}}{1-F_{001}}. \tag{83}$$

Dadurch geht (81) in die schon in (5) erwähnte Form über

$$w(b) \to \mathfrak{Re} \frac{1+F_{100}}{1-F_{100}} \mathfrak{Re} \frac{1+F_{010}}{1-F_{010}} \mathfrak{Re} \frac{1+F_{001}}{1-F_{001}}. \tag{84}$$

Die Differenz von (81) und (84) liefert wieder analog (61) einen Korrekturterm δw der Korrelationen zur Näherung (5)

$$\left.\begin{aligned} \delta w(b) = {} & 2\,\mathfrak{Re}\left\{\left[F_{110}\frac{1-F_{100}F_{010}}{1-F_{110}} - F_{100}F_{010}\right]\frac{1}{(1-F_{100})(1-F_{010})} \times \right. \\ & \left. \times \left[1+\frac{F_{111}}{1-F_{111}} + \frac{F_{11\bar{1}}}{1-F_{11\bar{1}}}\right]\right\} + \cdots + \cdots + \cdots + \cdots + \cdots + \\ & + 2\,\mathfrak{Re}\left\{\left[F_{111}\frac{1-F_{100}F_{010}F_{001}}{1-F_{111}} - F_{100}F_{010}F_{001}\right] \times \right. \\ & \left. \times \frac{1}{(1-F_{100})(1-F_{010})(1-F_{001})}\right\} + \cdots + \cdots + \cdots. \end{aligned}\right\} \tag{85}$$

Auch hier zeigt die nähere Betrachtung, daß die Korrelationskorrektur (85) nur im Bereich der sehr diffusen Reflexe merklich ins Gewicht fällt, im Bereich der starken Reflexe und demjenigen der Gasinterferenzen aber vernachlässigbar ist. Auch hier eignet sich also allein der Bereich der diffusen Reflexe dazu, die Korrelationsverhältnisse innerhalb des parakristallinen Gitters näher zu ergründen.

5. Ein zweidimensionales Beispiel *

Fig. 6 zeigt einen zweidimensionalen parakristallinen Gitterbereich mit etwa 1100 Punktatomen, der sich unter anderem dadurch auszeichnet, daß die Schwankungen $\delta a_{r1} = a_{r1} - \bar{a}_1$, $\delta a_{r2} = a_{r2} - \bar{a}_2$ aller Kantenvektoren a_{r1}, a_{r2} parallel liegen zu $\bar{a}_1$. Die Koordinationsstatistiken H_{10} und H_{01} haben also den Charakter von „Strichstatistiken". Dadurch wird die Auswertung der statistischen Größen eindimensional und vereinfacht sich wesentlich. Von prinzipieller Bedeutung ist diese Einschränkung nicht. Die gewonnenen Ergebnisse verlieren nichts an Allgemeingültigkeit.

Hergestellt wurde das Modell der Fig. 6 wie folgt: Eine Schablone wurde nach Fig. 7 hergestellt, in der der x-Bereich ausgestanzt ist, wo $H_{00}(x) = P(x-0)$, $H_{10}(x)$ und $H_{01}(x)$ von Null verschiedene Werte

* Ausführlich beschrieben bei Hosemann-Schoknecht-Kast (1956).

haben. H_{00} liefert also ein punktförmiges Loch, H_{10} und H_{01} zwei zueinander parallele Striche, wobei der Strich von H_{10} auf den Punkt H_{00} hingerichtet ist. Gezeichnet wird zuerst die oberste Punktreihe von Fig. 6, wobei in der linken Ecke begonnen wird. Man drückt mit einem Bleistift durch das Loch H_{00} der Schablone einen Punkt auf ein Blatt Papier, wobei die Schablone so liegt, daß der Strich H_{10} horizontal nach rechts weist. In den Schlitz H_{10} wird ein weiterer Bleistiftpunkt gedrückt und die Schablone parallel in sich verschoben, bis dieser Punkt durch H_{00}

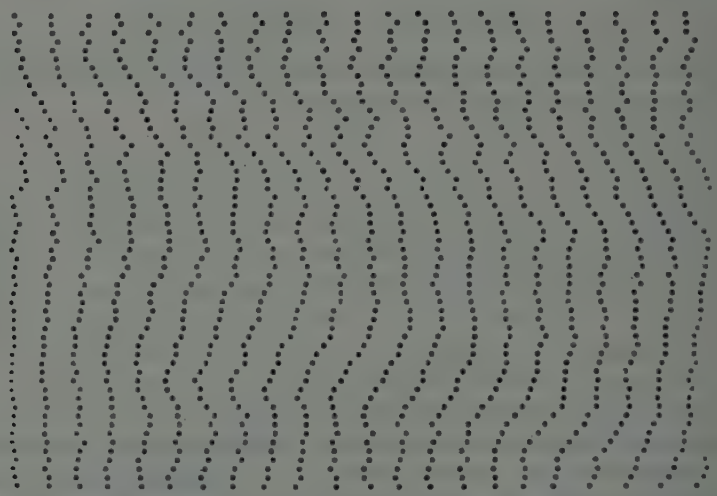


Fig. 6. Ein zweidimensionales parakristallines Punktgitter mit 1100 Gitterpunkten und horizontal verlaufenden Strichstatistiken

zu sehen ist. Nun wiederholt sich das Spiel: In H_{10} wird wieder ein Bleistiftpunkt auf das unter der Schablone liegende Zeichenpapier gedrückt usw. Dabei wird darauf geachtet, daß die Stellen, wo man jeweils in H_{10} den Bleistift ansetzt, nach irgendeiner „a-priori-Statistik" über den Schlitz verteilt sind*. Nennen wir die oberste Punktreihe in Fig. 6 $p_2 = 0$, so lautet die nächstfolgende $p_2 = -1$. Auch diese wird wieder von links begonnen, wobei nun Schlitz H_{01} auf den linken Eckpunkt $p_1 = 0$ der $p_2 = 0$-Reihe zu legen ist und die Schablone weiterhin parallel in sich verschoben wird. An welcher Stelle des Schlitzes H_{01} der Gitterpunkt 0,0 herausschaut, bestimmt wieder nur die „a-priori"-Häufigkeitsfunktion H_{01}, die auch hier möglichst konstant über die Schlitzlänge gewählt wird. Drückt man nun den Bleistift durch das H_{00}-Loch, so ist Gitterpunkt (G. P.) $0, -1$ entstanden. Da nach dem

* Gewählt wurden z. B. „Dreipunktstatistiken" oder wie in dem hier behandelten Beispiel eine möglichst gleichmäßig über die Schlitzlänge verteilte Häufigkeitsdichte.

geschilderten Verfahren keine Korrelation besteht zwischen dem von 0,—1 nach 0,0 und dem von 0,0 nach 1,0 gespannten Vektor, so läßt sich die Diagonalstatistik H_{11} zwischen 0,—1 und 1,0 aus den Statistiken H_{01} und H_{10} der beiden zuerst genannten Vektoren entfalten. Wenn man dagegen bei weiterhin festgehaltener Schablone nun in Schlitz H_{10} einen Punkt setzt, ist dieser nicht mehr frei über die Schlitzlänge wählbar. Verschiebt man nämlich die Schablone nun nach rechts, so daß das H_{00}-Loch auf dem vorher gewählten Bleistiftpunkt 1,—1 liegt, so kommt es oftmals vor, daß in dem H_{01}-Schlitz der G. P. 1,0 nicht zu sehen ist. Also muß man die Lage von G. P. 1,—1 so lange verändern, bis sich nichts

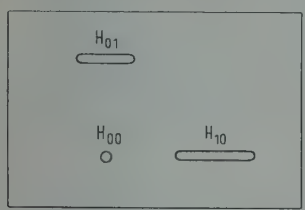


Fig. 7

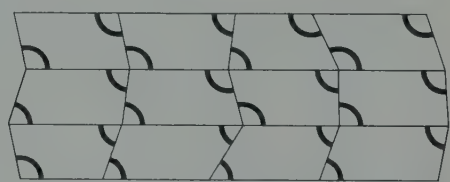


Fig. 8

Fig. 7. Schablone zur Herstellung des Modells nach Fig. 6. Die ausgeschnittenen Schlitze und das Loch entsprechen dem Bereich, in dem die Strichstatistiken H_{10} und H_{01} sowie die Punktfunktion H_{00} von Null verschiedene Werte haben

Fig. 8. Schematische Darstellung einiger Elementarzellen von Fig. 6, wobei in diesem speziellen Beispiel nur zwischen je zwei benachbarten Zellenkanten Korrelationen bestehen (durch Kreisbogen markiert). Die von links unten nach rechts oben gespannten Zellendiagonalen haben daher eine aus den Kantenstatistiken H_{10} und H_{01} entfaltbare Statistik $H_{11} = \widehat{H_{10}\, H_{01}}$

mehr „verklemmt". Das bedeutet, daß zwischen den Vektoren, die sich von 0,0 nach 1,0 und von 1,0 nach 1,—1 spannen, eine Korrelation besteht. Die Diagonalstatistik $H_{\bar{1}1}$ ist nicht aus $H_{\bar{1}0}$ und H_{01} entfaltbar. Dasselbe Spiel wiederholt sich nämlich in allen folgenden G. P. $p_2 = -1$:

Gesetzt den Fall, 1,—1 ist endlich so gewählt, daß das H_{00}-Loch auf ihm liegen kann und gleichzeitig aus dem H_{01}-Schlitz G. P. 1,0 herausschaut, so ist damit zwar zwischen G. P. 1,—1 und 1,0 ein spezieller Vektor gespannt, der in der $p_2 = 0$-Reihe an ihn von 1,0 nach 2,0 angrenzende Vektor ist aber statistisch unabhängig. Denn die $p_2 = 0$-Reihe wurde ja entwickelt längst ehe $p_2 = -1$ G. P.s existierten. Wieder ist also die zwischen 1,—1 und 0,2 aufgespannte Statistik H_{11} aus H_{10} und H_{01} entfaltbar. Dagegen macht es wieder Schwierigkeit, in den H_{10}-Schlitz einen G. P. 2,—1 zu zeichnen, der so beschaffen ist, daß die Schablone, mit ihrem H_{00}-Loch auf ihn geschoben, aus dem H_{01}-Schlitz den G. P. 2,0 schauen läßt. Wieder ist also durch diese Begrenzung in der Wahl von G. P. 2,—1 die zwischen G. P. 2,—1 und 1,0 gespannte Statistik $H_{\bar{1}1}$ nicht aus $H_{\bar{1}0}$ und H_{01} entfaltbar.

Die geschilderte Modellherstellung läßt also erwarten, daß z^1 in den Quadranten 1,2 und 5,6 (vgl. Fig. 3) aus H_{10} und H_{01} entfaltbar ist, das

also (27) gilt, während $H_{\bar{1}1}$ nicht aus $H_{\bar{1}0}$ und H_{01} entfaltbar ist, man die Oktanten 3 und 7 also aus $H_{\bar{1}1}$, H_{01} bzw. $H_{1\bar{1}}$, $H_{0\bar{1}}$ und die

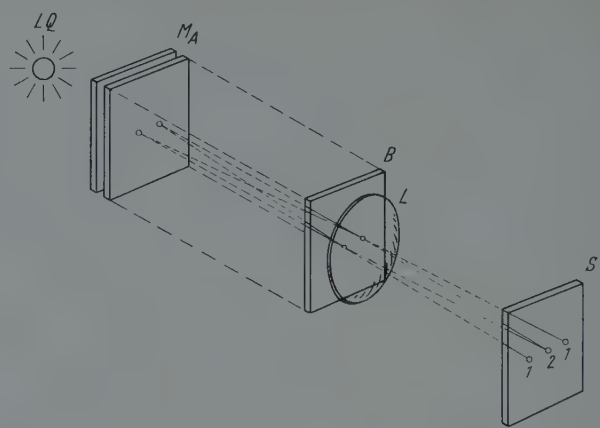


Fig. 9. Schematische Darstellung der lichtoptisch arbeitenden Faltungsmaschine. *LQ* Lichtquelle, die die Mattscheibe *M* gleichmäßig ausleuchtet. *A* und *B* gleichgebaute Schirme mit den eingestanzten Löchern der Punktatome. *L* Linse, in deren bildseitiger Brennebene der Auffangschirm (Photoplatte) *S* steht, auf dem das Faltungsquadrat der Struktur in *A* oder *B* entsteht

Fig. 10. Lichtoptisch hergestelltes Faltungsquadrat von Modell Fig. 6. Man erkennt die horizontal verlaufenden Strichstatistiken und die das Symmetriezentrum $x = 0$ umgebenden schmalsten Grundstatistiken der Kanten und Diagonalen der parakristallinen Elementarzelle

Oktanten 4,8 gesondert für sich aus $H_{\bar{1}1}$, $H_{\bar{1}0}$ bzw. $H_{1\bar{1}}$, H_{10} nach (39) entfalten muß. Dieses bestätigt sich im folgenden:

Fig. 10 zeigt das lichtoptisch hergestellte Faltungsquadrat mittels der in Fig. 9 schematisch gezeigten Faltungsmaschine. Die Statistik H_{11} schräg rechts oberhalb des Zentrums $x=0$ ist deutlich verwaschener als die Koordinationsstatistiken H_{10} und H_{01}, während die schräg links

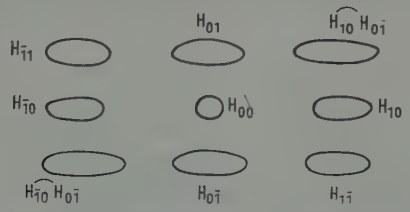


Fig. 11. Schematische Darstellung der Grundstatistiken von Fig. 10 durch Niveaulinien gleicher Helligkeit. Da die im Modell der Fig. 6 benutzten Punktatome nicht punktförmig genug sind, haben die Humps auch eine Ausdehnung senkrecht zu den horizontal verlaufenden Strichstatistiken, die rechnerisch eliminiert werden kann. Man beachte, daß $H_{\bar{1}1}$ im Gegensatz zu H_{11} nicht breiter ist als die Koordinationsstatistiken H_{10} und H_{01}, also nicht deren Faltungsprodukt sein kann. Man erkennt in Fig. 10 eindeutig die Grundstatistiken und damit auch die parakristalline Elementarzelle daran, daß sie in horizontaler Richtung schmaler sind als alle anderen Statistiken $H_{p_1 p_2}$

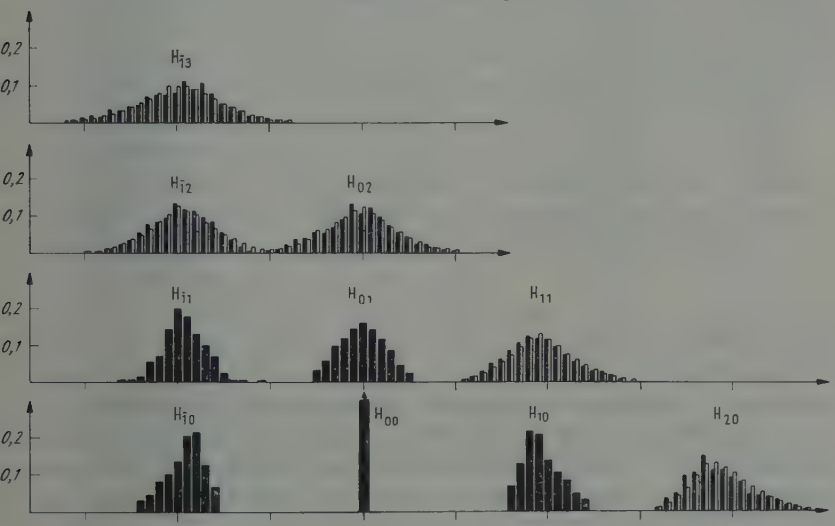


Fig. 12. Einige der Strichstatistiken aus Fig. 9. Die durch schwarze Rechtecke gerastert dargestellten Statistiken sind aus Fig. 6 durch Auszählen oder aus Fig. 9 durch Photometrierung gewonnen. Die durch umrandete Teilrechtecke dargestellten Statistiken sind durch numerische oder lichtoptische Faltung aus den Grundstatistiken errechnet. Der rechte obere Quadrant läßt sich aus H_{10} und H_{01} entfalten als Folge der Modellherstellung mit der Schablone nach Fig. 7. Näheres dazu s. im Text

oberhalb $x=0$ liegende Statistik $H_{\bar{1}1}$ schmaler ist als die direkt oberhalb $x=0$ liegende Statistik H_{01} (vgl. Fig. 11).

Zur quantitativen Prüfung wurden einige Humps von Fig. 10 photometriert bzw. aus Fig. 6 durch Auszählen ermittelt. Die so gewonnenen Statistiken $H_{p_1 p_2}$ sind in Fig. 12 als schwarze Teilrechtecke (d.h. gerastert)

Tabelle 1. *Numerische Werte der Statistik $H_{\bar{1}3}(x)$, direkt und durch Faltung aus Grundstatistiken bestimmt und die mittleren statistischen Fehler*

x	numerisch $\widehat{H_{02} H_{\bar{1}1}}$	numerisch $\widehat{H_{\bar{1}2} H_{01}}$	$H_{\bar{1}3}$ ausgezählt
−35	—	—	—
−34	—	—	—
−33	—	—	—
−32	0,001 ± 0,001	0,001 ± 0,001	—
−31	0,003 ± 0,002	0,003 ± 0,001	0,003 ± 0,002
−30	0,005 ± 0,002	0,007 ± 0,002	0,008 ± 0,003
−29	0,012 ± 0,003	0,010 ± 0,002	0,016 ± 0,004
−28	0,013 ± 0,004	0,016 ± 0,003	0,012 ± 0,004
−27	0,024 ± 0,005	0,023 ± 0,004	0,030 ± 0,006
−26	0,031 ± 0,006	0,031 ± 0,005	0,032 ± 0,006
−25	0,043 ± 0,006	0,040 ± 0,006	0,040 ± 0,006
−24	0,061 ± 0,008	0,051 ± 0,007	0,043 ± 0,007
−23	0,064 ± 0,008	0,062 ± 0,008	0,065 ± 0,008
−22	0,077 ± 0,009	0,076 ± 0,009	0,071 ± 0,009
−21	0,087 ± 0,010	0,097 ± 0,010	0,072 ± 0,009
−20	0,093 ± 0,010	0,097 ± 0,010	0,076 ± 0,009
−19	0,094 ± 0,010	0,097 ± 0,010	0,109 ± 0,010
−18	0,089 ± 0,010	0,089 ± 0,010	0,089 ± 0,010
−17	0,078 ± 0,009	0,075 ± 0,008	0,105 ± 0,010
−16	0,065 ± 0,008	0,062 ± 0,007	0,075 ± 0,009
−15	0,052 ± 0,007	0,049 ± 0,006	0,049 ± 0,007
−14	0,039 ± 0,006	0,038 ± 0,005	0,038 ± 0,006
−13	0,028 ± 0,005	0,028 ± 0,004	0,029 ± 0,006
−12	0,019 ± 0,004	0,019 ± 0,003	0,015 ± 0,004
−11	0,012 ± 0,004	0,013 ± 0,002	0,013 ± 0,004
−10	0,007 ± 0,003	0,008 ± 0,002	0,004 ± 0,002
−9	0,004 ± 0,002	0,004 ± 0,001	0,003 ± 0,002
−8	0,002 ± 0,001	0,002 ± 0,001	0,002 ± 0,001
−7	—	—	—
−6	—	—	—
−5	—	—	—
−4	—	—	—

gezeichnet*. Außerdem wurden die photometrisch oder durch Auszählen gewonnenen Grundstatistiken H_{10}, H_{01}, $H_{\bar{1}1}$ miteinander optisch bzw. numerisch gefaltet und das Produkt gleichfalls in Fig. 12 als umrandete weiße Teilrechtecke eingetragen. Das Ergebnis bestätigt also die oben beschriebene Art der Gitterentfaltung.

Zur weiteren quantitativen Prüfung wurde nach dem $\sqrt{N}$-Großzahl-Fehlergesetz die statistischen Fehler der Auswertung berechnet. Da das Modell nur 1100 G. P.s hatte, sind diese Fehler im Vergleich zum Realexperiment groß, das im Röntgenbeugungsversuch ja mit Teilchenzahlen

* Bei der lichtoptischen Faltung einzelner Statistiken, die nach einem besonderen, neuartigen Verfahren (vorgeschlagen von F. Motzkus) geschah, tritt noch die Schwierigkeit hinzu, daß die Gitterpunkte im Modell der Fig. 5 nicht punktförmig genug gewählt werden konnten, da sonst Beugungserscheinungen auftraten. Man hat darum das nicht punktförmige Faltungsquadrat dieser Gitteratome bei der Auswertung in Rechnung zu stellen, wofür ein Verfahren gegeben wurde.

von $N = 10^{15}$ und mehr arbeitet. Tabelle 1 zeigt am Beispiel der Statistik $H_{\bar{1}3}$, daß die Übereinstimmung mit dem errechneten $\widehat{H_{02} H_{\bar{1}1}}$ und $\widehat{H_{\bar{1}2} H_{01}}$ innerhalb der statistischen Fehler gut ist und diese Fehler bei größeren H-Werten etwa 10% betragen. Weitere Berechnungen sind bei HOSEMANN-SCHOKNECHT-KAST (1956) in Ausführlichkeit mitgeteilt*.

Zusammenfassung

1. Eine Erweiterung der Theorie des idealen Parakristalles auf beliebig geformte Gitterzellen wird gegeben. Sie entartet in die 1950 gegebene Form, wenn diese Gitterzellen Parallelepipede sind. Andernfalls tritt eine Korrelationskorrektur auf, die im Bereich der starken Reflexe und im Bereich der Gasinterferenzen vernachlässigbar ist. Im Bereich der diffusen Interferenzmaxima dagegen vermittelt sie Einblicke in die Korrelationsverhältnisse innerhalb einer Elementarzelle.

2. Im Gegensatz zur Kristalltheorie gibt es unter allen möglichen einfach-primitiven Gitterzellen eine einzige, die sich dadurch vor allen anderen auszeichnet, daß in ihr die Korrelationsverhältnisse am stärksten sind. Dieses ist die parakristalline Elementarzelle. Die Häufigkeitsstatistiken ihrer Kanten- und Diagonalvektoren hängt von den Nahordnungsverhältnissen im Parakristall ab.

3. Die Elementarzelle ist aus dem Faltungsquadrat der Struktur dadurch eindeutig erkennbar, daß ihre Kantenstatistiken eine minimale Schwankungsbreite haben. Sie ist aber auch aus den Eigenschaften der Intensitätsfunktion eindeutig errechenbar.

4. Die Gesamtstatistik $z^1(x)$ ist eindeutig als Faltungspolynom von 4 bzw. 13 Grundstatistiken im zweidimensionalen bzw. im dreidimensionalen Gitter entwickelbar. Dadurch erst gelingt eine Berechnung der Intensitätsfunktion. Es wird zum Ausdruck gebracht, daß die vorliegende geometrische Theorie der Parakristalle die mathematisch einfachste ist. Sie enthält die geometrische Theorie der Kristalle von v. LAUE und diejenige der Flüssigkeiten von ZERNICKE-PRINS und DEBYE als entartete Sonderfälle.

5. Das Faltungspolynom wird an einer zweidimensionalen parakristallinen Punktstruktur durch lichtoptische und numerische Entfaltungen nachgeprüft. Innerhalb der statistischen Fehler besteht gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment.

---

* Das hier behandelte spezielle parakristalline Kreuzgitter mit nur zwei Korrelationen in der Elementarzelle (vgl. Fig. 8) läßt für die Wahl der parakristallinen Elementarzelle neben der hier behandelten orthogonalen Zelle noch eine zweite zu, die von den Kanten a_1 und $a_2 - a_1$ aufgespannt ist. Die Indizierung der Statistiken H_{p_1, p_2} ändert sich dann in $H_{p_1+p_2, p_2}$. Diese Indizierung ist bei HOSEMANN-SCHOKNECHT-KAST (1956) benutzt.

Literatur

DEAS, H. D.: Acta crystallogr. **5**, 542 (1952). — DEBYE, P., u. H. MENKE: Ergebn. techn. Röntgenkde. **2**, 1 (1931). — EWALD, P. P.: Proc. Phys. Soc. Lond. **52**, 167 (1940). — FOURNET, G.: Acta crystallogr. **4**, 293 (1951). — GUINIER, A., and G. FOURNET: Small-Angle-Scattering of X-Rays. London: J. Wiley & Sons 1955. — HOSEMANN, R.: Z. Physik **128**, 1, 465 (1950). — Der statistische Charakter der Feinstruktur hochmolekularer und kolloider Stoffe. In Zur Struktur und Materie der Festkörper. Berlin: Springer 1952. — Naturwiss. **41**, 440 (1954). — HOSEMANN, R., u. S. N. BAGCHI: Acta crystallogr. **4**, 520 (1951). — Z. Physik **137**, 1 (1954). — HOSEMANN, R., u. R. BONART: Z. Physik **146**, 350 (1956). — HOSEMANN, R., G. SCHOKNECHT u. W. KAST: Lichtoptische Herstellung und Diskussion der Faltungsquadrate parakristalliner Gitter. Forschungs-Ber. Nr. 173 des Wirtschafts- und Verkehrsministeriums Nordrhein-Westfalen. Westdeutscher Verlag, Köln und Opladen (1956). — LAUE, M. v.: Jb. Radioakt. u. Elektronik **11**, 308 (1914). — POROD, G.: Kolloid-Z. **124**, 83; **125**, 51, 109 (1951).

Zeitschrift für Physik, Bd. 146, S. 615—628 (1956)

Aus dem Theoretisch-Physikalischen Institut der Universität Jena

STERLING
CHEMISTRY
LIBRARY

Zur Statistik der Spinwellen

Von

D. Frank

(Eingegangen am 22. Juli 1956)

Für einen Kristall wird im Sinne der Heitler-London-Näherung die Austauschwechselwirkung behandelt. Entgegen der bisherigen Auffassung wird gezeigt, daß die Spinwellen ein Fermi-Gas mit Wechselwirkung sind, wenn die Atome außerhalb abgeschlossener Schalen nur je ein Elektron besitzen. Um dies darzulegen, wird einmal die Möglichkeit benutzt, aus dem Symmetriecharakter der Wellenfunktion auf das statistische Verhalten zu schließen. Die exakte Eigenfunktion der linearen Kette wird aufgeschrieben und begründet. Sie ist antisymmetrisch in den Wellenzahlen. Andererseits führt die Behandlung der Austauschwechselwirkung mit der zweiten Quantelung zu dem gleichen Ergebnis. Von entscheidender Bedeutung ist in beiden Beweisen der Ausschluß polarer Zustände. Außerdem erhält man zwangsläufig Ausdrücke, die in diesem Fall an die Stelle der Formeln von Holstein und Primakoff treten. Mit den üblichen Vernachlässigungen läßt sich auch für Flächengitter und lineare Kette eine spontane Magnetisierung errechnen.

I. Die Blochsche Näherung

Im folgenden wird die lineare Kette aus N Atomen mit je einem Valenzelektron betrachtet. Sieht man von der Wechselwirkung ab, so sind die Zustände, bei denen der Spin irgendeines Elektrons nach rechts oder links weist, miteinander entartet. Im Grundzustand der parallelen Ausrichtung mögen alle Spins nach rechts weisen. Die Wellenfunktion einer Verteilung von n Linksspins auf die Gitterplätze $m_1, \ldots, m_n$ wird als Slater-Determinante

$$\Phi_{m_1, \ldots, m_n} = \| \psi_i(\mathfrak{r}_j)\, s_{\sigma_i}(s_j^z) \|$$

geschrieben. $s_\sigma(s^z)$ sind Paulische Spinfunktionen. Die Nichtorthogonalität der atomaren Funktionen ψ_m wird vernachlässigt. Der Ansatz der Störungstheorie ist, da Entartung vorliegt, aber Zustände verschiedenen magnetischen Gesamtmomentes nicht wechselwirken,

$$\Psi^{(n)} = \sum_{m_1 < m_2 < \cdots < m_n} a_{m_1, m_2, \ldots, m_n} \Phi_{m_1, m_2, \ldots, m_n}.$$

Durch diesen Ansatz ist der Antisymmetrie der Wellenfunktion in den Koordinaten, also dem Pauli-Prinzip, Rechnung getragen. Die Störungs-

energie erster Näherung bestimmt sich aus der Säkulargleichung

$$E_n^{(1)} a_{m_1, m_2, \ldots, m_n} = J \sum_{(m_1', m_2', \ldots, m_n')} (a_{m_1, m_2, \ldots, m_n} - a_{m_1', \ldots, m_n'}), \tag{1}$$

wobei die Summe zu erstrecken ist über alle Verteilungen $(m_1', m_2', \ldots)$, die aus $(m_1, m_2, \ldots)$ durch Vertauschen zweier benachbarter antiparalleler Spins hervorgehen. Dabei ist angenommen, daß das Austauschintegral — da es exponentiell mit dem Abstand abnimmt — nur für Nachbaratome von Null verschieden und dann immer gleich J ist. Die Grenzbedingungen werden durch Periodizitätsforderungen ersetzt:

$$a_{m_1, m_2, \ldots, m_n} = a_{m_2, m_3, \ldots, m_1+N}. \tag{2}$$

Bei einem umgeklappten Spin befriedigt die Spinwelle

$$\Psi^{(1)} = \sum_m e^{i k R_m} \Phi_m$$

mit

$$E_1^{(1)}(k) = 2J\big(1 - \cos(kd)\big), \qquad kd = \frac{2\pi}{N}\varkappa, \qquad \varkappa = 0, 1, \ldots, N-1 \tag{3}$$

die Gln. (1), (2). Für n Linksspins löst BLOCH[1] die Säkulargleichung näherungsweise durch

$$a_{m_1, m_2, \ldots, m_n} = \sum_{P=1}^{n!} \exp i \Big(\sum_{\nu=1}^{n} k_{P\nu} R_{m_\nu} \Big). \tag{4}$$

Die erste Summe geht über alle Permutationen der Zahlen 1 bis n; $P\nu$ ist die Zahl, die durch die Permutation P an die Stelle von ν tritt. Die so genähert berechnete Störungsenergie wird

$$\left.\begin{aligned} \varepsilon_n(k_1, k_2, \ldots, k_n) &= 2J \sum_{\nu=1}^{n} \big(1 - \cos(k_\nu d)\big) = \sum_{\nu=1}^{n} E_1^{(1)}(k_\nu), \\ k_\nu d &= \frac{2\pi}{N}\varkappa_\nu, \qquad \varkappa_\nu = 0, 1, \ldots, N-1. \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

Die Näherung der BLOCHschen Rechnung besteht in der ungestörten Überlagerung der Spinwellen zu einem Spinwellengas. Es wird nämlich durch den Ansatz (4), (5) nur der Teil der Säkulargleichung gelöst, in dem keine benachbarten Linksspins auftreten. Dies ist zwar schon bei $n = 2$ möglich, aber für kleine n wird der überwiegende Teil von (1) befriedigt. Die so angenäherte Lösung wird von BLOCH mit einer Beschränkung auf tiefe Temperaturen relativ zum CURIE-Punkt gerechtfertigt. Da der BLOCHsche Ansatz die Besetzung eines Energieniveaus durch mehrere Spinwellen erlaubt, wären diese als Bosonen anzusehen. Augenscheinlich ist das aber keine Folgerung aus der Säkulargleichung, sondern lediglich durch den Ansatz (4) bedingt.

---

[1] BLOCH, F.: Z. Physik **61**, 206 (1930).

II. Berechnung der genauen Lösung der Säkulargleichung für die lineare Kette und $S = \frac{1}{2}$

Für diesen Fall hat BETHE[2,3] ein Verfahren zur Gewinnung der genauen Lösung angegeben. Dabei fand er, daß jeder Zustand mit zwei gleichen Wellenzahlen ausfällt. EPSTEIN[4] gelangte für $n = 2$ zu dem gleichen Ergebnis und zog daraus ohne weitere Rechnungen den Schluß, daß die Spinwellen der FERMI-Statistik zu unterwerfen wären.

Im folgenden wird das Vorgehen BETHES benutzt, d.h. in (4) noch bestimmbare Koeffizienten eingefügt. Allerdings werden die Rechnungen und Ergebnisse von den entsprechenden BETHEschen in einigen Punkten abweichen. Das Wesentliche dieser Abänderungen läßt sich bereits im Falle zweier Linksspins erkennen. Deshalb wird dieser zuerst diskutiert. Die so gewonnenen Ergebnisse lassen sich auf den Fall mehrerer umgeklappter Spins ausdehnen.

$n = 2$: Sind die umgeklappten Spins nicht benachbart, so lautet die Säkulargleichung

$$E_2^{(1)} a_{m_1, m_2} = J\left(4 a_{m_1, m_2} - a_{m_1-1, m_2} - a_{m_1+1, m_2} - a_{m_1, m_2-1} - a_{m_1, m_2+1}\right). \tag{6}$$

Dazu tritt die Nebenbedingung

$$a_{m,m} + a_{m+1, m+1} - 2 a_{m, m+1} = 0, \tag{7}$$

die für benachbarte Linksspins die Säkulargleichung auf die Form (6) zurückführt. Deshalb soll (6) für alle m_1 und m_2 gelten. Der Ansatz (m_ν im Exponenten steht für R_{m_ν})

$$a_{m_1, m_2} = c_1 e^{i(k_1 m_1 + k_2 m_2)} + c_2 e^{i(k_2 m_1 + k_1 m_2)} \tag{8}$$

erfüllt (6) bei beliebigem c_1 und c_2 mit dem Eigenwert (d Atomabstand)

$$E_2^{(1)}(k_1, k_2) = 2J\left(2 - \cos(k_1 d) - \cos(k_2 d)\right).$$

Die Bestimmung von c_1, c_2 ermöglicht die Erfüllung der Nebenbedingungen. Trägt man (8) in diese ein, so folgt leicht

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{i\left(\cos\frac{(k_1+k_2)\,d}{2} - e^{i\frac{k_1-k_2}{2}d}\right)}{-i\left(\cos\frac{(k_1+k_2)\,d}{2} - e^{-i\frac{k_1-k_2}{2}d}\right)}$$

und mit $c_1 = e^{i\varphi}$, $c_2 = e^{-i\varphi}$

$$2 \operatorname{ctg} \varphi(k_1, k_2) = \operatorname{ctg}\frac{k_1 d}{2} - \operatorname{ctg}\frac{k_2 d}{2}. \tag{9}$$

---

[2] BETHE, H.: Z. Physik **71**, 205 (1931).

[3] BETHE, H.: Handbuch der Physik, Bd. 24/2, S. 598. 1933.

[4] EPSTEIN, P. S.: Phys. Rev. **41**, 91 (1932).

Diese Bestimmungsgleichung für φ wird in einem Ast der ctg-Funktion aufgelöst; es sei $0 \leq \varphi \leq \pi$. Aus

$$\operatorname{ctg} \varphi(k, k) = 0 \curvearrowright \varphi(k, k) = \frac{\pi}{2},$$

und da der ctg um $\pi/2$ antisymmetrisch ist und die rechte Seite von (9) das Vorzeichen ändert, wenn man k_1 durch k_2 und umgekehrt ersetzt,

$$\varphi(k_1, k_2) + \varphi(k_1, k_2) = \pi.$$

Da φ von der Reihenfolge der k_j abhängt, schreibt sich (8) genauer

$$a_{m_1, m_2}(k_1, k_2) = e^{i(\varphi(k_1, k_2) + k_1 m_1 + k_2 m_2)} - e^{i(\varphi(k_2, k_1) + k_2 m_1 + k_1 m_2)}. \tag{10}$$

Die Antisymmetrie der a_{m_1, m_2} bei Vertauschen der k_j überträgt sich auf die $\Psi^{(2)}$, denn diese haben die gleichen Symmetrieeigenschaften. Für die Wellenfunktion ergibt sich demnach allein aus der Säkulargleichung

$$\Psi^{(2)}(k_1, k_2) = -\Psi^{(2)}(k_2, k_1), \quad \text{insbesondere} \quad \Psi^{(2)}(k, k) \equiv 0. \tag{11}$$

Zur vollständigen Bestimmung der Wellenzahlen und des Winkels φ sind noch die Periodizitätsbedingungen heranzuziehen. Aus

$$a_{m_1, m_2}(k_1, k_2) = a_{m_2, m_1 + N}(k_1, k_2)$$

ergeben sich die Gleichungen

$$\left.\begin{aligned} k_1 N d &= 2\pi \varkappa_1 + 2\varphi(k_1, k_2), \\ k_2 N d &= 2\pi \varkappa_2 - 2\varphi(k_1, k_2). \end{aligned}\right\} \tag{12}$$

Aus diesen und (9) bestimmen sich die k_1, k_2 und φ. Es ist noch zu prüfen, ob sich auf diese Weise die richtige Anzahl von Lösungen ergibt. Damit keine Zustände doppelt auftreten, werden k_1, k_2 und der Gesamtwellenzahl $k = k_1 + k_2$ die folgenden Beschränkungen auferlegt:

$$0 \leq k d < 2\pi, \quad \frac{k d}{2} - \pi \leq k_1 d < \frac{k d}{2} < k_2 d \leq \frac{k d}{2} + \pi,$$

entsprechend

$$0 \leq \varkappa < N, \quad \frac{\varkappa}{2} - \frac{N}{2} \leq \varkappa_1 < \frac{\varkappa}{2} < \varkappa_2 \leq \frac{\varkappa}{2} + \frac{N}{2}.$$

Damit ist $k_1 < k_2$ und für jede Wellenzahl ein Variabilitätsbereich der Länge 2π gegeben. Bei der Abzählung der Zustände wird vereinfachend N als gerade angenommen. Für $\varkappa$ gerade gibt es $\frac{N}{2}$ $\varkappa_1$-Werte von $\frac{\varkappa}{2} - \frac{N}{2}$ bis $\frac{\varkappa}{2} - 1$. Für $\varkappa$ ungerade läuft $\varkappa_1$ von $\frac{\varkappa}{2} + \frac{1}{2} - \frac{N}{2}$ bis $\frac{\varkappa}{2} - \frac{1}{2}$. Von den letzteren fällt der Zustand $\varkappa_1 = \frac{\varkappa}{2} - \frac{1}{2}$, $\varkappa_2 = \frac{\varkappa}{2} + \frac{1}{2}$ weg, da aus (9), (12) $k_1 = k_2$ und $\varphi = \frac{\pi}{2}$, also $\Psi^{(2)} \equiv 0$ folgt. Man überzeugt sich leicht, daß für

alle übrigen Werte von $\varkappa_1, \varkappa_2$ die an die Wellenzahlen gestellten Forderungen erfüllt sind. Die Gesamtzahl der Zustände wird $\frac{N}{2}\left(\frac{N}{2}-1+\frac{N}{2}\right) = \binom{N}{2}$ gleich der Anzahl der Verteilungen der zwei Linksspins auf die N Gitterplätze, wobei keiner doppelt bedacht werden darf. Da sich aus den Φ_{m_1, m_2} gerade ebensoviel linear unabhängige Linearkombinationen bilden lassen, ist dies die richtige Zahl von Lösungen.

$n > 2$: Sind keine Linksspins benachbart, so läßt sich die Säkulargleichung (1) umschreiben in

$$\left.\begin{aligned} &E_n^{(1)} a_{m_1, m_2, \ldots, m_n} \\ &= J \sum_{j=1}^{n} \left(2 a_{m_1, \ldots, m_j, \ldots, m_n} - a_{m_1, \ldots, m_j - 1, \ldots, m_n} - a_{m_1, \ldots, m_{j+1}, \ldots, m_n}\right). \end{aligned}\right\} \quad (13)$$

Ist das dagegen der Fall, so fallen mehrere Vertauschungen weg. Die dann statt (13) gültige Gleichung wird mit dieser durch Nebenbedingungen in formale Übereinstimmung gebracht. Diese Nebenbedingungen

$$a_{\ldots m_i, m_i \ldots} + a_{\ldots m_i + 1, m_i + 1 \ldots} - 2 a_{\ldots m_i, m_i + 1 \ldots} = 0 \quad (14)$$

sind bei beliebiger Auswahl der m_j zu stellen. Die Lösung (10) bei zwei umgeklappten Spins legt den Ansatz nahe:

$$a_{m_1, m_2, \ldots, m_n}(k_1, k_2, \ldots, k_n) = \sum_{P=1}^{n!} (-1)^p \exp i \left(\sum_{\nu=1}^{n} k_{P\nu} m_\nu + \sum_{\nu<\mu=1}^{n} \varphi(P\nu, P\mu) \right). \quad (15)$$

Dabei ist p der Grad der Permutation, $\varphi(P\nu, P\mu) \equiv \varphi(k_{P\nu}, k_{P\mu})$. Im folgenden wird verifiziert, daß dieser Ansatz allen Forderungen genügt, die an eine Lösung der Säkulargleichung zu stellen sind.

a) Da jeder Summand von $a_{m_1, \ldots, m_n}$ (13) erfüllt, gilt dies auch für $a_{m_1, \ldots, m_n}$ selbst; es ist

$$E_n^{(1)}(k_1, k_2, \ldots, k_n) = 2J \sum_{j=1}^{n} \left(1 - \cos(k_j d)\right). \quad (16)$$

b) Betrachtet wird eine Nebenbedingung mit $m_{i+1} = m_i + d$ (i fest gedacht) und sonst beliebigem m_j. Faßt man in $\sum_P$ immer zwei Summanden zusammen, die auseinander durch Vertauschen der zwei Wellenzahlen hervorgehen, die bei m_i und m_{i+1} stehen, so lassen sich durch die Wahl der φ für diese einzelnen Zusammenfassungen bereits die Nebenbedingungen (14) befriedigen. Das wird für eine dieser Zusammenfassungen gezeigt. Sind P' und P'' die Repräsentanten der beiden Glieder, so ist $P'(i) = P''(i+1) = \alpha$, $P'(i+1) = P''(i) = \bar{\alpha}$ und sonst $P'(j) = P''(j)$. Die entsprechenden Summanden in (15) sind (P' sei gerade, gleiche Terme

in den Exponenten durch ... angedeutet)

$$\begin{aligned}
&\exp i\Big(\cdots + k_\alpha m_i + k_{\bar\alpha} m_{i+1} + \cdots + \sum_{\nu<\mu} \varphi(P'\nu, P'\mu)\Big) - \\
&\quad - \exp i\Big(\cdots + k_{\bar\alpha} m_i + k_\alpha m_{i+1} + \cdots + \sum_{\nu<\mu} \varphi(P''\nu, P''\mu)\Big) \\
&= \exp i\Big(\cdots + k_\alpha m_i + k_{\bar\alpha} m_{i+1} + \cdots + \sum_{\nu<i} \big(\varphi(P'\nu, \alpha) + \varphi(P'\nu, \bar\alpha)\big) + \\
&\quad + \varphi(\alpha, \bar\alpha) + \sum_{\mu>i+1} \big(\varphi(\alpha, P'\mu) + \varphi(\bar\alpha, P'\mu)\big)\Big) - \\
&\quad - \exp i\Big(\cdots + k_{\bar\alpha} m_i + k_\alpha m_{i+1} + \cdots + \sum_{\nu<i} \big(\varphi(P''\nu, \bar\alpha) + \varphi(P''\nu, \alpha)\big) + \\
&\quad + \varphi(\bar\alpha, \alpha) + \sum_{\mu>i+1} \big(\varphi(\bar\alpha, P''\mu) + \varphi(\alpha, P''\mu)\big)\Big) \\
&= \exp i\big(\cdots + k_\alpha m_i + k_{\bar\alpha} m_{i+1} + \varphi(\alpha, \bar\alpha)\big) - \\
&\quad - \exp i\big((\cdots + k_{\bar\alpha} m_i + k_\alpha m_{i+1} + \varphi(\bar\alpha, \alpha)\big).
\end{aligned}$$

Die in den Exponenten aufgeschriebenen Terme gleichen denen von (10), ebenso die betrachtete Nebenbedingung. Daraus erkennt man sofort, daß diese mit

$$2 \operatorname{ctg}(k_\alpha, k_{\bar\alpha}) = \operatorname{ctg} \frac{k_\alpha d}{2} - \operatorname{ctg} \frac{k_{\bar\alpha} d}{2} \tag{17}$$

von den aufgeführten zwei Summanden allein erfüllt wird. Da $\sum_P$ in $n!/2$ solche Differenzen aufgespalten werden kann, ist (17) für alle Wellenzahlen zu verlangen. Über m_i und die Verteilung der restlichen Linksspins wurden keine einschränkenden Voraussetzungen gemacht, somit sind sämtliche Nebenbedingungen erfüllt.

c) Die Periodizitätsforderung (2) gibt durch Eintragen von (15)

$$\begin{aligned}
&\sum_{P=1}^{n!} (-1)^p \exp i\Big(\sum_{\nu=1}^{n} k_{P\nu} m_\nu + \sum_{\nu<\mu=1}^{n} \varphi(P\nu, P\mu)\Big) \\
&\quad = \sum_{P=1}^{n!} (-1)^p \exp i\Big(\sum_{\nu=1}^{n-1} k_{P\nu} m_{\nu+1} + k_{Pn}(m_1 + Nd) + \sum_{\nu<\mu=1}^{n} \varphi(P\nu, P\mu)\Big).
\end{aligned}$$

Notwendig für das Bestehen dieser Gleichheit ist, daß die Summanden mit gleicher $\sum k_i m_i$-Abhängigkeit auf beiden Seiten gleiche Koeffizienten besitzen. Bei diesem gliedweisen Vergleich wird für die linke Seite P, für die rechte P' als Repräsentant benutzt; es ist also $P(1) = P'(n)$ und sonst $P(\nu+1) = P'(\nu)$. Damit läßt sich

$$\begin{aligned}
&(-1)^p \exp i\Big(\sum_{\nu=1}^{n} k_{P\nu} m_\nu + \sum_{\nu<\mu=1}^{n} \varphi(P\nu, P\mu)\Big) \\
&\quad = (-1)^{p'} \exp i\Big(\sum_{\nu=1}^{n-1} k_{P'\nu} m_{\nu+1} + k_{P'n}(m_1 + Nd) + \sum_{\nu<\mu=1}^{n} \varphi(P'\nu, P'\mu)\Big)
\end{aligned}$$

überführen in

$$\exp i\left(-k_{P1} N d + 2\sum_{\mu=2}^{n} \varphi(P1, P\mu)\right) = 1.$$

Es ist also zu verlangen, da P beliebig ist,

$$k_\nu N d - 2\sum_{\mu}{}' \varphi(k_\nu, k_\mu) = 0 \bmod 2\pi. \tag{18}$$

d) Aus $a_{m_1, \ldots, m_\alpha, \ldots, m_{\bar\alpha}, \ldots, m_n}(k_1, \ldots, k_\alpha, \ldots, k_{\bar\alpha}, \ldots, k_n)$ entsteht durch Vertauschen zweier Wellenzahlen $a_{m_1, \ldots, m_\alpha, \ldots, m_{\bar\alpha}, \ldots, m_n}(k_1', \ldots, k_\alpha', \ldots, k_{\bar\alpha}', \ldots, k_n')$, wobei $k_\alpha' = k_{\bar\alpha}$, $k_{\bar\alpha}' = k_\alpha$ und $k_\nu' = k_\nu$ für $\nu \neq \alpha, \bar\alpha$, ist. Aus einem gliedweisen Vergleich (wie unter c mit entsprechendem P, P') folgt wegen $\sum_{\nu<\mu=1}^{n} \varphi(k_{P\nu}, k_{P\mu}) = \sum_{\nu<\mu=1}^{n} \varphi(k_{P'\nu}', k_{P'\mu}')$, daß die Vertauschung zweier Wellenzahlen einer ungeraden Permutation entspricht. Der Ausdruck (15) für die Koeffizienten der Linearkombination zeigt, daß die Wellenfunktion im Impulsraum der k_ν eine antisymmetrische Funktion ist. Damit ist für den behandelten Fall erwiesen, daß die Spinwellen FERMI-Teilchen sind.

e) Auf Grund des antisymmetrischen Charakters von $\Psi^{(n)}$ fallen die Lösungen mit gleichen Wellenzahlen aus. Es ergibt sich die richtige Anzahl von Eigenfunktionen und -werten, nämlich $\binom{N}{n}$. Die vorangegangenen Betrachtungen zeigen, daß (15) die angestrebte Lösung darstellt. Man sieht deutlich, daß aus den Nebenbedingungen (14) über (17) die Antisymmetrie der Wellenfunktion folgt. Die Nebenbedingungen ihrerseits drücken aus, daß von einem Atom kein Rechtsspin weggenommen werden kann, wenn dort bereits ein Linksspin sitzt; es kann sich nur ein Spin bzw. Elektron an einem Atom befinden. Der Ausschluß der polaren Zustände ist der wesentlichste Grund dafür, daß die Spinabweichungen und damit die Spinwellen FERMI-Teilchen sind.

Die Wellenzahlen bestimmen sich aus (17), (18). Sie sind gegenüber dem Einteilchenfall (3) durch die Wechselwirkung abgeändert und hängen demgemäß von der Anzahl der Spinwellen und über die φ von der Verteilung der andern Wellenzahlen ab. Dabei besteht die Tendenz, daß sie sich den durch die FERMI-Statistik (im Vergleich zu BLOCH) ausgefallenen Werten (teilweise sehr stark) annähern. Die Wechselwirkung erniedrigt die Energien.

Die hier angeführte Lösung weicht in folgenden Punkten von dem BETHEschen Vorgehen ab: Aus (9) folgert BETHE $\varphi(k, k) = \frac{\pi}{2}$ und $\varphi(k_1, k_2) = -\varphi(k_2, k_1)$, wobei er die Antisymmetrie des ctg um 0 verwendet und φ auf $-\frac{\pi}{2} \leq \varphi \leq \frac{\pi}{2}$ beschränkt. Aus der letzten Gleichung

folgt aber $\varphi(k, k) = 0$ im Gegensatz zu obigem. Dieser Widerspruch tritt auf, weil unberücksichtigt blieb, daß durch die Vorgabe von $\varphi(k, k)$ eins der Spiegelzentren $\left(0 \bmod \frac{\pi}{2}\right)$ der ctg-Kurve ausgezeichnet ist. Er folgert daher statt (11) $\Psi^{(2)}(k_1, k_2) = \Psi^{(2)}(k_2, k_1)$ und $\Psi^{(2)}(k, k) = 0$ (für $n > 2$ analog). Der Ausfall des Zustandes mit gleichen Wellenzahlen scheint hier nur durch die Wechselwirkung der BOSE-Teilchen bedingt zu sein. Da sich auf diese Weise zu wenig Lösungen ergeben, zieht BETHE spezielle (bei weitem nicht alle) Lösungen von (17), (18) in der komplexen k- und φ-Ebene heran. Die so erhaltenen Spinkomplexe [bei BETHE[3], S. 606, (59.16)] besitzen außerdem keinen einheitlichen Symmetriecharakter bezüglich ihrer Wellenzahlen. Demgegenüber tritt bei der richtigen Beschränkung von φ keine dieser Schwierigkeiten auf.

III. Plus-Quantisierung des Austauschenergieoperators*

Der HAMILTON-Operator eines Kristalls, dessen Atome je ein Valenzelektron im s-Zustand besitzen, ist bei Berücksichtigung der elektrostatischen Wechselwirkung in Koordinatenschreibweise

$$\mathscr{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\sum_{\nu=1}^{N}\Delta_\nu + e^2\left(\sum_{l<m}\frac{1}{|\mathfrak{R}_l - \mathfrak{R}_m|} + \sum_{\lambda<\mu}\frac{1}{|\mathfrak{r}_\lambda - \mathfrak{r}_\mu|} - \sum_{\mu, m}\frac{1}{|\mathfrak{r}_\mu - \mathfrak{R}_m|}\right).$$

Mit dem Satz orthonormierter Atomfunktionen (Vernachlässigung der magnetischen Wechselwirkung innerhalb des Atoms)

$$\overline{\psi}_{m\,\sigma}(\mathfrak{r}, s^z) = \psi_m(\mathfrak{r})\, s_\sigma(s^z), \qquad \sigma, s^z = \pm\tfrac{1}{2},$$

$$\sum_{s^z}\int \psi_m^*(\mathfrak{r})\, s_\sigma(s^z)\, \psi_{m'}(\mathfrak{r})\, s_{\sigma'}(s^z)\, d^3\mathfrak{r} = \delta_{mm'}\,\delta_{\sigma\sigma'}$$

und den Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren für FERMI-Teilchen

$$[b_{m\sigma}, b^*_{m'\sigma'}]_+ = \delta_{mm'}\,\delta_{\sigma\sigma'}, \qquad \text{sonst} \qquad [\quad]_+ = 0 \tag{19}$$

wird der HAMILTON-Operator in die Darstellung der zweiten Quantelung umgeschrieben:

$$\left.\begin{aligned}\mathscr{H} = C + \sum_{m_1, m_2}\sum_{\sigma_1, \sigma_2} H^{(1)}_{m_1\sigma_1, m_2\sigma_2}\, b^*_{m_1\sigma_1} b_{m_2\sigma_2} + \\ + \tfrac{1}{2}\sum_{m_1, m_2, m_3, m_4}\sum_{\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, \sigma_4} W_{m_1\sigma_1, m_2\sigma_2, m_3\sigma_3, m_4\sigma_4}\, b^*_{m_1\sigma_1} b^*_{m_2\sigma_2} b_{m_3\sigma_3} b_{m_4\sigma_4}\end{aligned}\right\} \tag{20}$$

* Verf. ist durch Herrn Professor HEBER bekannt, daß von Herrn WERNER in München — angeregt durch Herrn Professor BOPP — seit längerem eine Formulierung der Spinwellentheorie mit Fermistatistik untersucht wird.

mit C als COULOMB-Energie der ruhend angenommenen Kerne und den Matrixelementen

$$H^{(1)}_{m_1\sigma_1, m_2\sigma_2} = \sum_{s^z} \int \overline{\psi}^*_{m_1,\sigma_1}(\mathfrak{r}, s^z) \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta - e^2 \sum_{l=1}^{N} \frac{1}{|\mathfrak{r} - \mathfrak{R}_l|} \right\} \overline{\psi}_{m_2,\sigma_2}(\mathfrak{r}, s^z)\, d^3\mathfrak{r},$$

$$W_{m_1\sigma_1, m_2\sigma_2, m_3\sigma_3, m_4\sigma_4}$$
$$= \sum_{s^z, s^{z'}} \iint \overline{\psi}^*_{m_1,\sigma_1}(\mathfrak{r}, s^z)\, \overline{\psi}^*_{m_2,\sigma_2}(\mathfrak{r}', s^{z'})\, \frac{e^2}{|\mathfrak{r} - \mathfrak{r}'|}\, \overline{\psi}_{m_3,\sigma_3}(\mathfrak{r}', s^{z'})\, \overline{\psi}_{m_4,\sigma_4}(\mathfrak{r}, s^z)\, d^3\mathfrak{r}\, d^3\mathfrak{r}'.$$

Aus der Orthogonalität der PAULIschen Spinfunktionen folgt:

$$H^{(1)}_{m_1\sigma_1, m_2\sigma_2} = \delta_{\sigma_1\sigma_2} H^{(1)}_{m_1\sigma_1, m_2\sigma_1},$$

$$W_{m_1\sigma_1, m_2\sigma_2, m_3\sigma_3, m_4\sigma_4} = \delta_{\sigma_1\sigma_4}\, \delta_{\sigma_2\sigma_3}\, W_{m_1\sigma_1, m_2\sigma_2, m_3\sigma_3, m_4\sigma_1}.$$

Es wird somit

$$\mathscr{H} = C + \sum_{m_1, m_2} \sum_{\sigma} H^{(1)}_{m_1\sigma, m_2\sigma}\, b^*_{m_1\sigma}\, b_{m_2\sigma}$$
$$+ \tfrac{1}{2} \sum_{m_1, m_2, m_3, m_4} \sum_{\sigma_1, \sigma_2} W_{m_1\sigma_1, m_2\sigma_2, m_3\sigma_2, m_4\sigma_1}\, b^*_{m_1\sigma_1}\, b^*_{m_2\sigma_2}\, b_{m_3\sigma_2}\, b_{m_4\sigma_1}.$$

Entsprechend der Verwendung des HEITLER-LONDON-Modells sind im HAMILTON-Operator noch alle Terme wegzulassen, die polare Zustände beschreiben. Damit geht (20) über in

$$\mathscr{H} = C + \sum_{m} \sum_{\sigma} H^{(1)}_{m\sigma, m\sigma}\, b^*_{m\sigma}\, b_{m\sigma} +$$
$$+ \tfrac{1}{2} \sum_{l, m}{}' \sum_{\sigma_1, \sigma_2} W_{l\sigma_1, m\sigma_2, m\sigma_2, l\sigma_1}\, b^*_{l\sigma_1}\, b^*_{m\sigma_2}\, b_{m\sigma_2}\, b_{l\sigma_1} +$$
$$+ \tfrac{1}{2} \sum_{l, m}{}' \sum_{\sigma_1, \sigma_2} W_{l\sigma_1, m\sigma_2, l\sigma_2, m\sigma_1}\, b^*_{l\sigma_1}\, b^*_{m\sigma_2}\, b_{l\sigma_2}\, b_{m\sigma_1}.$$

Die ersten Summen enthalten die COULOMB-Energie und die der ungestörten Atome, die letzte die Austauschwechselwirkung. Beachtet man, daß

$$\sum_{\sigma} b^*_{m\sigma}\, b_{m\sigma} = 1 \tag{21}$$

ist, da an jedem Gitterpunkt genau ein Elektron sitzt, so läßt sich neben der Energie der ungestörten Atome $N E_0$ auch die gesamte COULOMBsche Wechselwirkung $\overline{C}$ abspalten.

$$\mathscr{H} = \overline{C} + N E_0 - \tfrac{1}{2} \sum_{l, m}{}' J_{lm} \sum_{\sigma_1, \sigma_2} b^*_{l\sigma_1}\, b_{l\sigma_2}\, b^*_{m\sigma_2}\, b_{m\sigma_1}.$$

J_{lm} ist das Austauschintegral der Atome an den Gitterplätzen $\mathfrak{R}_l$ und $\mathfrak{R}_m$. Sieht man von konstanten Beiträgen zu $\mathscr{H}$ ab, so erhält man den

Austauschenergieoperator

$$\mathscr{H}_A = \sum_{l,m}{}' J_{lm} \left(b^*_{l-\frac{1}{2}} b_{l-\frac{1}{2}} - b^*_{l-\frac{1}{2}} b_{l\frac{1}{2}} b^*_{m\frac{1}{2}} b_{m-\frac{1}{2}} - b^*_{l-\frac{1}{2}} b_{l-\frac{1}{2}} b^*_{m-\frac{1}{2}} b_{m-\frac{1}{2}}\right). \quad (22)$$

Um diesen Ausdruck diagonalisieren zu können, ist es erforderlich, den doppelten Satz von Operatoren mit den Indizes (m, σ) zu ersetzen durch einen einfachen Satz c_m und c^*_m, der sich auf die Spinabweichungen (Linksspins) bezieht. Da diese nur die Werte 0 und 1 annehmen, sind die c, c^* ebenfalls FERMI-Operatoren

$$[c_l, c^*_m]_+ = \delta_{lm}, \qquad [c_l, c_m]_+ = [c^*_l, c^*_m]_+ = 0. \quad (23)$$

In H_A sind folgende Ausdrücke zu ersetzen:

$$b^*_{l-\frac{1}{2}} b_{l-\frac{1}{2}}, \quad b^*_{l-\frac{1}{2}} b_{l\frac{1}{2}}, \quad b^*_{l\frac{1}{2}} b_{l-\frac{1}{2}}. \quad (24)$$

Da $b^*_{l-\frac{1}{2}} b_{l\frac{1}{2}}$ das Umklappen eines Rechtsspins zu einem Linksspin, also die Erzeugung einer Spinabweichung und $b^*_{l\frac{1}{2}} b_{l-\frac{1}{2}}$ das umgekehrte bedeutet, wird angesetzt

$$b^*_{l-\frac{1}{2}} b_{l\frac{1}{2}} = \varrho_l c^*_l \qquad b^*_{l\frac{1}{2}} b_{l-\frac{1}{2}} = \bar{\varrho}_l c_l. \quad (25)$$

$\varrho_l, \bar{\varrho}_l$ sind als Vorzeichenfunktionen anzusehen, weil auf beiden Seiten dieser Gleichungen FERMI-Operatoren stehen. Ihre Einführung ist notwendig, denn die Wirkung von c_m auf die Eigenfunktion von $c^*_j c_j$ hängt von den Besetzungszahlen für $j < m$ ab. Die Transformation (25) entspricht dem Übergang von den Eigenfunktionen der $b^*_{j\sigma} b_{j\sigma}$: $S(\ldots; n_j, N_j; \ldots)$ zu denen von $c^*_j c_j$, die mit $\bar{S}(\ldots, n_j, \ldots)$ bezeichnet werden. Betrachtet man die Wirkung der rechten und linken Seiten von (25) auf diese, so lassen sich für die $\bar{\varrho}_l$, ϱ_l durch Vergleich Rechenregeln gewinnen. Es ergibt sich beispielsweise unter Verwendung der WIGNER-JORDANschen Vorzeichenformel:

$$\begin{aligned}
b^*_{l-\frac{1}{2}} b_{l\frac{1}{2}} b^*_{l\frac{1}{2}} b_{l-\frac{1}{2}} S(\ldots; 1_l, 0_l; \ldots) &= + S(\ldots; 1_l, 0_l; \ldots), \\
\varrho_l \bar{\varrho}_l c^*_l c_l \bar{S}(\ldots, 1_l, \ldots) &= \varrho_l \bar{\varrho}_l \bar{S}(\ldots, 1_l, \ldots), \\
b^*_{l\frac{1}{2}} b_{l-\frac{1}{2}} b^*_{l-\frac{1}{2}} b_{l\frac{1}{2}} S(\ldots; 0_l, 1_l; \ldots) &= + S(\ldots; 0_l, 1_l; \ldots), \\
\bar{\varrho}_l \varrho_l c_l c^*_l \bar{S}(\ldots, 0_l, \ldots) &= \bar{\varrho}_l \varrho_l \bar{S}(\ldots, 0_l, \ldots).
\end{aligned}$$

Also ist $\varrho_l \bar{\varrho}_l = \bar{\varrho}_l \varrho_l = 1$. Ebenso folgt für $l < m$ aus

$$\begin{aligned}
b^*_{l-\frac{1}{2}} b_{l\frac{1}{2}} b^*_{m\frac{1}{2}} b_{m-\frac{1}{2}} S(\ldots; 0_l, 1_l; \ldots; 1_m, 0_m; \ldots) &= + S(\ldots; 1_l, 0_l; \ldots; 0_m, 1_m; \ldots), \\
\varrho_l \bar{\varrho}_m c^*_l c_m \bar{S}(\ldots, 0_l, \ldots, 1_m, \ldots) &= (-1)^{\sum_{l+1}^{m-1} n_j} \bar{S}(\ldots, 1_l, \ldots, 0_m, \ldots), \\
\bar{\varrho}_m \varrho_l c_m c^*_l \bar{S}(\ldots, 0_l, \ldots, 1_m, \ldots) &= - (-1)^{\sum_{l+1}^{m-1} n_j} \bar{S}(\ldots, 1_l, \ldots, 0_m, \ldots)
\end{aligned}$$

und analogen Gleichungen für $l > m$, daß $\varrho_l \bar{\varrho}_m = -\bar{\varrho}_m \varrho_l = (-1)^{\sum_{l+1}^{m-1} n_j}$ für $l < m$, bzw. $= (-1)^{\sum_{m+1}^{l-1} n_j}$ für $l > m$. Auf die gleiche Weise erhält man für $l \neq m$: $\varrho_l \varrho_m = -\varrho_m \varrho_l$, $\bar{\varrho}_l \bar{\varrho}_m = -\bar{\varrho}_m \bar{\varrho}_l$.

Den Linksspin des Atoms m mißt $c_m^* c_m$, denn aus (25) folgt durch Multiplikation wegen (21)

$$\varrho_m \bar{\varrho}_m c_m^* c_m = c_m^* c_m = b_{m-\frac{1}{2}}^* b_{m\frac{1}{2}} b_{m\frac{1}{2}}^* b_{m-\frac{1}{2}} = b_{m-\frac{1}{2}}^* b_{m-\frac{1}{2}}. \tag{26}$$

Außerdem müssen die Vertauschungsregeln der Produkte (24) durch die Umformungen (25), (26) erfüllt werden. Aus (19) ergibt sich

$$\begin{aligned}
&[b_{l-\frac{1}{2}}^* b_{l-\frac{1}{2}}, b_{m-\frac{1}{2}}^* b_{m-\frac{1}{2}}]_- = 0,\\
&[b_{l-\frac{1}{2}}^* b_{l-\frac{1}{2}}, b_{m-\frac{1}{2}}^* b_{m\frac{1}{2}}]_- = \delta_{lm} b_{l-\frac{1}{2}}^* b_{l\frac{1}{2}},\\
&[b_{l-\frac{1}{2}}^* b_{l-\frac{1}{2}}, b_{m\frac{1}{2}}^* b_{m-\frac{1}{2}}]_- = -\delta_{lm} b_{l\frac{1}{2}}^* b_{l-\frac{1}{2}},\\
&[b_{l-\frac{1}{2}}^* b_{l\frac{1}{2}}, b_{m-\frac{1}{2}}^* b_{m\frac{1}{2}}]_- = 0\\
&[b_{l-\frac{1}{2}}^* b_{l\frac{1}{2}}, b_{m\frac{1}{2}}^* b_{m-\frac{1}{2}}]_- = -\delta_{lm}(1 - 2 b_{l-\frac{1}{2}}^* b_{l-\frac{1}{2}}),\\
&[b_{l\frac{1}{2}}^* b_{l-\frac{1}{2}}, b_{m\frac{1}{2}}^* b_{m-\frac{1}{2}}]_- = 0.
\end{aligned}$$

Umgeschrieben in die c^*, c:

$$\left.\begin{aligned}
&c_l^* c_l c_m^* c_m - c_m^* c_m c_l^* c_l = 0,\\
&\varrho_m (c_l^* c_l c_m^* - c_m^* c_l^* c_l) = \delta_{lm} \varrho_l c_l^*,\\
&\bar{\varrho}_m (c_l^* c_l c_m - c_m c_l^* c_l) = -\delta_{lm} \bar{\varrho}_l c_l,\\
&\varrho_l \varrho_m c_l^* c_m^* - \varrho_m \varrho_l c_m^* c_l^* = 0,\\
&\varrho_l \bar{\varrho}_m c_l^* c_m - \bar{\varrho}_m \varrho_l c_m c_l^* = -\delta_{lm}(1 - 2 c_l^* c_l),\\
&\bar{\varrho}_l \bar{\varrho}_m c_l c_m - \bar{\varrho}_m \bar{\varrho}_l c_m c_l = 0.
\end{aligned}\right\} \tag{27}$$

Man übersieht ohne weiteres, daß mit den angegebenen Regeln für die Produkte der Vorzeichenfunktion $\varrho, \bar{\varrho}$ diese Gleichungen sämtlich erfüllt sind.

Der Austauschenergieoperator läßt sich jetzt in den Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren von Spinabweichungen aufschreiben:

$$\mathscr{H}_A = \sum_{l,m}{}' J_{lm} (c_l^* c_l - \varrho_l \bar{\varrho}_m c_l^* c_m - c_l^* c_l c_m^* c_m). \tag{28}$$

Für die lineare Kette und mit der Annahme, daß das Austauschintegral nur für Nachbaratome von Null verschieden und dann gleich J ist, erhält man aus (28)

$$\mathscr{H}_A = J \sum_l \sum_{m=l\pm d} (c_l^* c_l - c_l^* c_m - c_l^* c_l c_m^* c_m).$$

Die FOURIER-Transformation

$$c_l = N^{-\frac{1}{2}} \sum_k e^{i k R_l} c_k, \qquad c_l^* = N^{-\frac{1}{2}} \sum_k e^{-i k R_l} c_k^*,$$

$$[c_k, c_{k'}^*]_+ = \delta_{k k'}, \qquad [c_k, c_{k'}]_+ = [c_k^*, c_{k'}^*]_+ = 0$$

führt

$$\mathscr{H}_A' = J \sum_l \sum_{m=l\pm d} (c_l^* c_l - c_l^* c_m)$$

über in

$$E^{(1)} = \sum_k E_1^{(1)}(k)\, n_k; \qquad n_k = 0, 1, \qquad E_1^{(1)}(k) = 2J\left(1 - \cos(k d)\right).$$

Damit sind die Ergebnisse des Abschn. II bestätigt, insofern hier von der Wechselwirkung der Spinwellen abgesehen wurde. Ihr Vorzeichen von $W = -\sum_{l,m}' J_{lm} c_l^* c_l c_m^* c_m \leq 0$ zeigt, daß sie die Energieterme senkt. Noch deutlicher als oben sieht man, wie die Vernachlässigung polarer Zustände, die durch $b_{m\frac{1}{2}}^* b_{m\frac{1}{2}} + b_{m-\frac{1}{2}}^* b_{m-\frac{1}{2}} = c_m c_m^* + c_m^* c_m = 1$ eingetragen wird, zur FERMI-DIRAC-Statistik der Spinwellen führt. Eine Übertragung auf zwei- und dreidimensionale Gitter, ausgehend von (28), stößt auf Schwierigkeiten, da dann nicht mehr für alle Nachbarn $\varrho_l \bar{\varrho}_m = 1$ ist.

Zum gleichen Ergebnis kommt man von der DIRACschen Formulierung des Austauschproblems. Mit $\hbar \mathfrak{S}_m = \hbar (S_m^x, S_m^y, S_m^z)$ als Spinvektoroperator des m-ten Atoms ist

$$\mathscr{H}_A = \text{const} + \sum_{l,m}' J_{lm} (\mathfrak{S}_l \cdot \mathfrak{S}_m).$$

Für die Operatoren S^z, $S^\pm = S^x \pm i S^y$ kann bei $S = \frac{1}{2}$ eingeführt werden

$$S_l^z = \tfrac{1}{2} - c_l^* c_l, \qquad S_l^+ = \bar{\varrho}_l c_l, \qquad S_l^- = \varrho_l c_l^*. \tag{29}$$

Die Vertauschungsregeln

$$[S_l^+, S_m^-]_- = \delta_{lm}\, 2 S_l^z, \qquad [S_l^\pm, S_m^z]_- = \mp \delta_{lm} S_l^\pm, \qquad [S_l^+, S_m^+]_- = 0, \ldots$$

entsprechen dabei den Gln. (27).

HOLSTEIN und PRIMAKOFF[5] haben die Transformation

$$\left.\begin{aligned} S_l^z &= S_l - a_l^* a_l, \\ S_l^+ &= (2 S_l)^{\frac{1}{2}} \left(1 - \frac{a_l^* a_l}{2 S_l}\right)^{\frac{1}{2}} a_l, \\ S_l^- &= (2 S_l)^{\frac{1}{2}} a_l^* \left(1 - \frac{a_l^* a_l}{2 S_l}\right)^{\frac{1}{2}}, \\ [a_l, a_m^*]_- &= \delta_{lm}, \qquad [a_l, a_m]_- = [a_l^*, a_m^*]_- = 0 \end{aligned}\right\} \tag{30}$$

[5] HOLSTEIN, T., u. H. PRIMAKOFF: Phys. Rev. **58**, 1098 (1940).

angegeben, die in den meisten Arbeiten zur Spinwellentheorie benutzt wird. Gegen diese Transformation ist einzuwenden, daß die $(2S+1)$-reihigen Spinmatrizen ersetzt werden durch die unendlichen Matrizen der BOSE-Operatoren. Insbesondere sieht man, daß dadurch die S_z-Komponente nicht begrenzt ist, also polare Zustände zu H_A beitragen. KUBO[6] und VAN KRANENDONK[7] haben auf damit verbundene Schwierigkeiten hingewiesen. Die für tiefe Temperaturen übliche Annahme $\left(1-\frac{a_l^* a_l}{2S_l}\right)^{\frac{1}{2}} \to 1$ bedeutet nicht nur die Vernachlässigung der Wechsel-Wirkung der Spinwellen, sondern auch eine statistische Näherung; denn die Darstellung (30) erfüllt nur bei Berücksichtigung der Wurzeln die Vertauschungsregeln. Die BOSE-Statistik für die Spinwellen wird hier ebenso als Näherung hineingetragen, wie dies ursprünglich BLOCH mit dem Lösungsansatz (4) getan hat. Demgegenüber nimmt S^z in (29) nur die Werte $\pm\frac{1}{2}$ an. Dadurch ist in dieser Darstellung die Abtrennung der Frage nach der Statistik der Spinwellen von deren Wechselwirkung möglich.

IV. Berechnung der spontanen Magnetisierung

Man kann das Ergebnis (15), (16) für die lineare Kette auf zwei- und dreidimensionale Gitter übertragen, indem man — wie dies ursprünglich auch BLOCH getan hat — k und R_m durch Vektoren $\mathfrak{k}$, $\mathfrak{R}_m$ ersetzt. Die mittlere Magnetisierung als Funktion von Temperatur und magnetischer Erregung H bestimmt sich aus der Zustandssumme nach

$$\overline{M(T,H)} = \frac{1}{K_B T}\frac{\partial}{\partial H}\ln Z(T,H).$$

K_B ist die BOLTZMANN-Konstante. Vernachlässigt man die Wechselwirkung der Spinwellen, so erhält man (unter Verwendung der üblichen rechnerischen Näherungen) für Temperaturen weit unterhalb des CURIE-Punktes für das relative Schwankungsquadrat

$$\Delta = \frac{\overline{(M-\overline{|M|})^2}}{\overline{|M|}^2}$$

und den Betrag der relativen spontanen Magnetisierung m für die lineare Kette:

$$\overline{|m(T)|} = 1 - \text{const}\left(\frac{K_B T}{J}\right)^{\frac{1}{2}}, \qquad \Delta \sim \frac{1}{N}T^{\frac{1}{2}},$$

für Flächengitter:

$$\overline{|m(T)|} = 1 - \text{const}\,\frac{K_B T}{J}, \qquad \Delta \sim \frac{1}{N}T,$$

[6] KUBO, R.: Rev. Mod. Phys. **25**, 344 (1953).
[7] KRANENDONK, J. VAN: Physica, Haag **21**, 749 (1955).

für das einfach kubische Gitter:

$$\overline{|m(T)|} = 1 - \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty \frac{\sqrt{n}\, dn}{e^n + 1} \left(\frac{K_B T}{J}\right)^{\frac{3}{2}} = 1 - 0{,}034 \left(\frac{K_B T}{J}\right)^{\frac{3}{2}}, \quad \Delta \sim \frac{1}{N} T^{\frac{3}{2}}.$$

Dabei wurde $\overline{|m|}$ angegeben, denn es ist (vgl. EPSTEIN[4]) $\overline{m(T)} \equiv 0$; bei verschwindendem äußerem Feld sind nämlich die nach links und rechts weisenden Magnetisierungen gleichwahrscheinlich. Für dreidimensionale Gitter gibt die FERMI-Statistik bis auf die Konstante des temperaturabhängigen Gliedes das gleiche Ergebnis wie die BOSE-Statistik. Daß sich für die Kette und Flächengitter jetzt ebenfalls eine Bevorzugung der Werte um $|m| = 1$ ergibt, liegt daran, daß man mit der FERMI-Statistik, bei der im Vergleich zur BOSE-Statistik im allgemeinen eine viel größere Energie zur Anregung mehrerer Spinwellen nötig ist, die Parallelstellung der Spins fördert. Inwieweit dieses Ergebnis in Strenge zutrifft, läßt sich schwer absehen, da die Wechselwirkung der Spinwellen die Energieniveaus unter Umständen beträchtlich verschiebt und die FERMI-Statistik vorerst an das HEITLER-LONDONsche Kristallmodell gebunden zu sein scheint.

Herrn Professor Dr. HEBER bin ich für die Anregung dieser Untersuchungen zu herzlichem Dank verpflichtet.

Zeitschrift für Physik, Bd. 146, S. 629—643 (1956)

Aus dem Institut für Starkstromtechnik der Technischen Hochschule Wien

Leistungsbilanz der Elektroden und Charakteristiken frei brennender Niederstrombögen

Von

W. Rieder

Mit 6 Figuren im Text

(Eingegangen am 30. Juli 1956)

Auf Grund von Strom-Spannungs-Messungen an frei in Luft brennenden Niederstrombögen und kalorimetrischen Messungen an den Bogenelektroden (aus Kupfer, Silber und Wolfram) werden quantitative Angaben über die Lichtbogencharakteristiken und die Leistungsbilanz der Elektroden sowie der elektrodennahen Säulengebiete gemacht.

1. Einleitung

Die genauere Kenntnis der Lichtbogencharakteristiken sowie der den Bogenelektroden sekundlich zugeführten Wärmemengen ist sowohl von physikalischem wie technischem Interesse. Wie die vorliegende Arbeit zeigt, sind beide Fragen miteinander eng verknüpft. Sie sind heute einer quantitativen theoretischen Behandlung nicht zugängig.

Experimentelle Angaben über Strom-Spannungs-Charakteristiken liegen zwar in größerer Anzahl vor, doch beschränken sich die einzelnen Veröffentlichungen auf verhältnismäßig enge Bereiche der Stromstärke bzw. Bogenlänge. Soweit die Messungen an künstlich (durch Luftwirbel oder rotierende Zylinder) stabilisierten Bögen vorgenommen wurden, lassen sich die Ergebnisse verschiedener Autoren kaum miteinander vergleichen und auch nicht auf frei brennende Bögen übertragen. Auch die mehrfach ohne Hinweis auf ihren engen Gültigkeitsbereich aufgestellten empirischen Lichtbogengleichungen sind unbefriedigend[1]. Über die Leistungsbilanz existieren zwar eine Reihe von theoretischen Arbeiten, jedoch nur wenige Meßergebnisse, welche sich zudem fast ausschließlich auf den Quecksilber-Niederdruckbogen beziehen. Messungen an frei brennenden Bögen zwischen Metallelektroden in atmosphärischer Luft wurden meines Wissens nur von P. P. Alexander[2] in Hinblick auf das Lichtbogenschweißen beschrieben, doch ist auch diese Veröffentlichung wenig aufschlußreich. Die Unsicherheit, mit der mehrere Glieder der Leistungsbilanz der Elektroden behaftet sind, läßt es zudem

[1] Rieder, W., u. H. Schneider: Elin-Z. **5**, 198 (1953).

[2] Alexander, P. P.: Trans. Amer. Inst. Electr. Engrs. **49**, 519 (1950).

wünschenswert erscheinen, neben Angaben über die Gesamtbilanz möglichst auch Näheres über einzelne Komponenten zu erfahren, welcher Forderung allerdings auch die vorliegende Arbeit nur zum Teil nachkommen kann.

2. Strom-Spannungs-Charakteristiken

Während der Messungen zur Ermittlung der hier dargestellten Charakteristiken unbehinderter Bogenentladungen erfolgte die Stabilisierung der Lichtbögen auch bei größeren Bogenlängen nur durch die

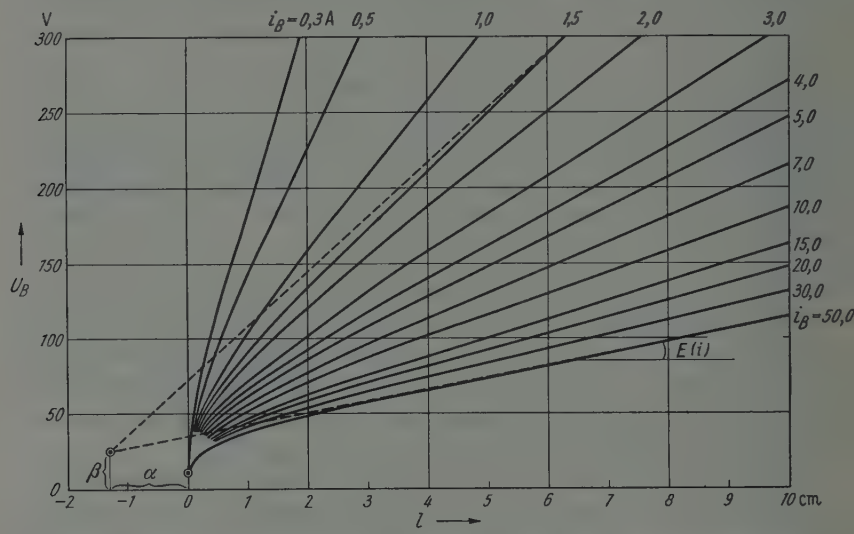


Fig. 1. Bogenspannung als Funktion der Bogenlänge für frei in Luft brennende Lichtbögen (Kupferelektroden)

natürliche Konvektionsströmung entlang der vertikal brennenden Bogensäule. Alle darüber hinausgehenden künstlichen Stabilisierungsmaßnahmen wurden durch Sorgfalt und Geduld ersetzt.

Bei Bögen über 3 bis 5 cm Länge steigt die Bogenspannung mit wachsender Bogenlänge gemäß Fig. 1 linear an und entspricht der Beziehung[3]

$$U_B = \alpha + (\beta + l)\, E(i)\,, \tag{1a}$$

wobei U_B die Bogenspannung, l die Bogenlänge und

$$E(i) = \gamma \left(\ln \frac{i}{\delta}\right)^{-3} \tag{1b}$$

der Säulengradient in hinreichender Entfernung von den Elektroden ist, wo er nicht mehr vom Ort sondern nur mehr von der Stromstärke i abhängt. Bei längeren Bögen ergibt sich $E(i)$ aus dem konstanten Anstieg

[3] Siehe Fußnote 1 auf S. 629.

der Bogenspannung pro cm Längenzuwachs. Die Konstanten der Gl. (1) haben die Werte

$$\alpha = 26\,\mathrm{V}$$

$$\beta_{Ag} = 1{,}1\ \mathrm{cm}, \quad \beta_{Cu} = 1{,}3\ \mathrm{cm}, \quad \beta_{W} = 1{,}6\ \mathrm{cm}$$

$$\gamma = 5400\ \mathrm{V/cm}$$

$$\delta = 7{,}4 \cdot 10^{-3}\ \mathrm{Amp.}$$

Die Beziehung (1) gilt sicher im untersuchten Strombereich, d.h. bis 50 Amp Bogenstrom. Es wurden auch Messungen an horizontal brennenden Bögen durchgeführt, die durch ein transversales Magnetfeld von

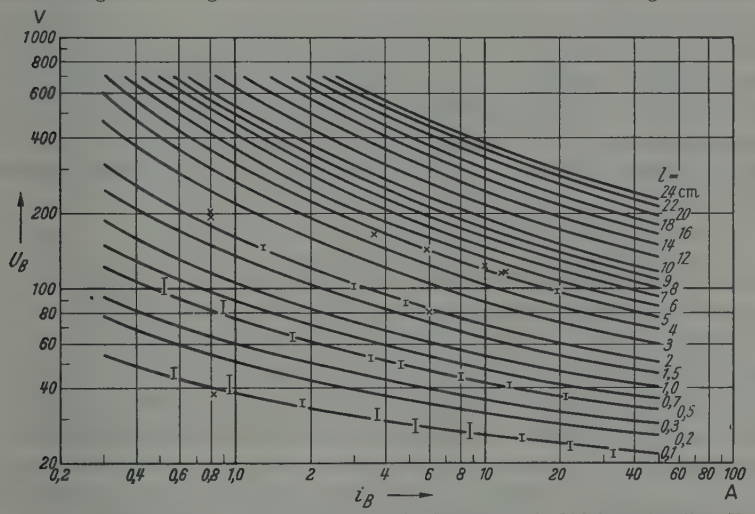


Fig. 2. Stationäre Strom-Spannungs-Charakteristiken frei in Luft brennender Lichtbögen (oxydierte Kupferelektroden; für blankes Metall liegen die Werte etwa 1 V höher)

wenigen Oe, das den Auftrieb kompensierte, schwebend erhalten wurden[4,5]. Dabei konnten keine eindeutigen Abweichungen von den Charakteristiken vertikal gezogener Bögen festgestellt werden.

Für Bögen unter 3 bis 5 cm Länge gilt die Beziehung (1) nicht mehr, weil sich dann die Spannung-Bogenlänge-Charakteristiken mit abnehmender Bogenlänge nach unten krümmen (Fig. 1). Dies bedeutet, daß die Bogenspannung bei kurzen Bögen mit abnehmender Bogenlänge rascher als proportional l sinkt, daß also der Säulengradient in Nähe der Elektroden ansteigt. Eine analytische Beschreibung wird dadurch wesentlich erschwert. Die in Fig. 2 unter Verwendung logarithmischer Achsenteilungen dargestellten Strom-Spannungs-Charakteristiken zeigen

[4] Rieder, W., u. A. Eidinger: Cigré-Bericht Nr. 107, 1956.
[5] Eidinger, A., u. W. Rieder: Arch. Elektrotechn. (im Druck).

erfolgten in erster Linie an der unteren Elektrode, da die obere Elektrode durch die aufsteigende Heißluft zusätzlich erwärmt wird und zwar abhängig von ihrer Größe und Form. Die Lichtbogendauer war bei den Versuchen einerseits durch die Ungenauigkeit der Kalorimetermessung beim Nachweis kleiner Wärmemengen, andererseits durch die Wärmekapazität der Elektroden und den Siedepunkt des Wassers begrenzt. Kontrollmessungen haben ergeben, daß in dem in Frage kommenden Intervall der Lichtbogendauer von 2 bis 10 sec die gemessene Wärmemenge der Bogendauer streng proportional war. Dies bedeutet, daß die Wärmeverluste der Elektroden an die Umgebung während des Versuches sowie die Vorgänge während des Verlängerns des Bogens vernachlässigt werden durften.

Eine Schwierigkeit ergab sich aus der Tatsache, daß frei brennende Bögen nur selten ruhig und längs der kürzesten Verbindungsstrecke zwischen den Elektroden stehen bleiben. Bei der Aufnahme der Strom-Spannungscharakteristiken ist es wohl möglich, die Ablesungen nur dann vorzunehmen, wenn der Bogen ruhig und gerade brennt. Bei gegebenem Elektrodenabstand erreicht in solchen Augenblicken die Stromstärke einen Höchst-, die Bogenspannung einen Mindestwert. Bei den Versuchen zur Bestimmung des Wärmeinhaltes der Elektroden konnten aber so strenge Anforderungen während der ganzen Versuchsdauer nicht gestellt werden. Wenn auch die Schwankungen von Strom bzw. Spannung nur gering waren (andernfalls die Messung abgebrochen wurde), so daß ein Mittelwert leicht angegeben werden konnte, so waren doch gewisse Streuungen unvermeidbar und die Bogenlänge in der Regel etwas größer als der Elektrodenabstand. Diese Abweichungen der Bogenlänge vom eingestellten Elektrodenabstand konnten mit Hilfe der bereits gewonnenen Strom-Spannungs-Charakteristiken korrigiert werden, doch ergaben sich hierdurch keine nennenswerten Änderungen der Resultate.

Die erwähnten Streuungen sind klein gegen die gefundene Abhängigkeit der Wärmemenge von Stromstärke und Bogenlänge, wie die in Fig. 3 und 4 eingezeichneten Meßpunkte bzw. Streubereiche zeigen*.

Wie erwartet, ergab sich im untersuchten Strombereich ein nicht ganz lineares Ansteigen der von den Elektroden sekundlich aufgenommenen Wärmeleistung P mit dem Bogenstrom (Fig. 3). Unerwartet war hingegen die starke Abhängigkeit von der Bogenlänge (Fig. 4). Die Wärmeleistung P nimmt mit wachsendem Elektrodenabstand erst rasch dann langsamer zu und erreicht bei 10 bis 12 mm Bogenlänge einen Grenzwert, dessen Höhe vom Bogenstrom abhängt. Der Kurven-

* Zwecks Wahrung der Übersichtlichkeit sind hier nicht alle gemessenen Bogenlängen eingezeichnet und nur die Ergebnisse für Kupferelektroden dargestellt. Die Kurvenscharen wurden selbstverständlich unter Berücksichtigung aller Ergebnisse ermittelt.

charakter ist für Anode und Kathode sehr ähnlich, nur wird unter gleichen Bedingungen der Anode erwartungsgemäß mehr Wärme zugeführt als der Kathode.

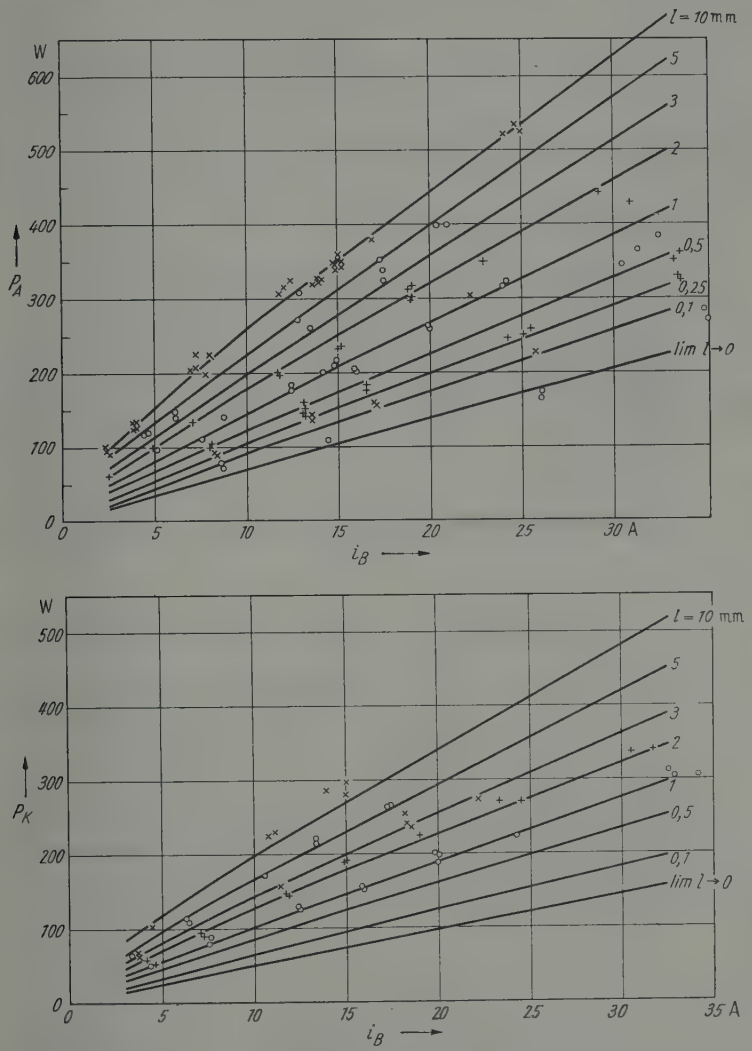


Fig. 3. Von der Anode bzw. Kathode (jeweils als untere Elektrode) aufgenommene Wärmeleistung P_A bzw. P_K als Funktion des Bogenstromes (Kupferelektroden 6 cm Durchmesser)

Das Verhältnis der in der Kathode bzw. in der Anode nachgewiesenen Wärmeleistung (P_K, P_A) zur gesamten Bogenleistung $(N_B = i \cdot U_B)$ ist im Rahmen der Versuchsgenauigkeit von der Stromstärke und für kurze

aber auch für kurze Bögen noch gewisse Gesetzmäßigkeiten, die zumindest das Zeichnen der Kurven erleichtern*. Greift man drei beliebige $\log U - \log i$-Charakteristiken heraus, so ist für alle Abszissenwerte das Verhältnis der Ordinatendifferenzen konstant:

$$\frac{\log U(l_2) - \log U(l_1)}{\log U(l_3) - \log U(l_2)} = k, \tag{2}$$

wobei $U(l_i)$ die Bogenspannung für die Bogenlänge l_i und $k = k(l_1, l_2, l_3)$ eine Konstante ist, die nur von den gewählten Bogenlängen aber nicht von der Stromstärke abhängt. Aus Gl. (2) folgt

$$U^{k+1}(l_2) = U^k(l_3)\, U(l_1). \tag{3}$$

Weiters verlaufen die Charakteristiken mit abnehmender Bogenlänge immer flacher und jede Charakteristik für beliebige Bogenlänge l kann zwanglos zwischen die Charakteristik für $l = 5$ cm [Anschluß an Gl. (1)] und eine Gerade $U = U^*$ eingeordnet werden, deren Lage ebenfalls nur von l abhängt, so daß unabhängig von der Stromstärke die Beziehung gilt

$$U(l) = \sqrt[k+1]{U^k(5\,cm) \cdot U^*}, \tag{4}$$

wobei k und U^* stetige Funktionen von l sind, die für die untersuchten Elektrodenmetalle ein wenig voneinander abweichen. Wie Fig. 2 zeigt, beschreiben die auf Grund dieser formalen Gesetzmäßigkeiten gezeichneten Kurven die Meßergebnisse ausgezeichnet**. Da den Hilfsfunktionen k und U^* keine physikalische Bedeutung zukommt, wurde von ihrer Darstellung ebenso wie von einer analytischen Beschreibung der Charakteristiken kurzer Bögen abgesehen. Derartige formale Beschreibungen sind wohl nur dann von Wert, wenn sie leicht zu handhaben sind.

Es sei hier kurz erwähnt, daß die verlockend einfache und wahrscheinlich nur deshalb noch immer vielfach empfohlene AYRTONsche Lichtbogengleichung zur Beschreibung der vorliegenden Charakteristiken keinesfalls geeignet ist, weil danach sowohl die $U_B(l)$-Charakteristiken (Fig. 1) als auch die $\log U_B(\log i)$-Kurven (Fig. 2) Gerade sein müßten, letztere Parallele mit der Neigung -1, was offensichtlich den Tatsachen durchaus nicht entspricht und die erheblichen Abweichungen der von verschiedenen Autoren angegebenen AYRTON-Konstanten verständlich erscheinen läßt[6].

---

* Ich habe an dieser Stelle Herrn Dipl.-Ing. H. SCHNEIDER zu danken, der mir bei der mühevollen Auswertung der Meßergebnisse behilflich war.

** Um die Übersichtlichkeit nicht zu gefährden, wurden die Meßwerte bzw. Streubereiche nicht für alle Kurven eingetragen. Daß manchmal die tieferen Meßpunkte etwas bevorzugt erscheinen, liegt daran, daß die gemessenen Bogenspannungen infolge geringer Krümmungen der Bogensäule eher zu groß als zu klein sind.

[6] Siehe Fußnote 1 auf S. 629.

Bei Betrachtung der Charakteristiken für verschiedene Elektrodenmetalle (Kupfer, Silber und Wolfram) zeigte sich weiters das bemerkenswerte Ergebnis, daß sich die Differenzen der Bogenspannungen bei festgehaltener Stromstärke stets um den Betrag

$$U = \Delta\beta \cdot E(i) \tag{5}$$

unterscheiden, der nur von der Stromstärke aber nicht von der Bogenlänge abhängt. Dabei ist $\Delta\beta$ die Differenz der Konstanten β aus Gl. (1a) für die betreffenden Metalle und $E(i)$ der konstante Säulengradient nach Gl. (1b). Dies bedeutet, daß der Säulengradient des Niederstrombogens auch in Elektrodennähe, wo er nicht mehr örtlich konstant ist, sondern durch die Elektroden beeinflußt wird, noch unabhängig vom Elektrodenmaterial ist und Unterschiede nur in den Fallgebieten bis höchstens etwa $^1/_{10}$ mm vor den Elektroden vorhanden sein können.

Auf das Ansteigen des Säulengradienten in Nähe der Elektroden, wie es aus der Krümmung der in Fig. 1 dargestellten Charakteristiken bei kleinen Bogenlängen hervorgeht, wurde schon von mehreren Autoren hingewiesen[7–11]. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit soll noch die Frage behandelt werden, wodurch dieser Anstieg des Gradienten verursacht und wie die dadurch erzeugte Mehrleistung abgeführt wird.

3. Messung der Leistungsaufnahme der Elektroden

Die Durchführung der nachstehend beschriebenen Messungen erfolgte unter denselben Bedingungen wie die Aufnahme der Charakteristiken. Ein vertikal brennender Gleichstrombogen wurde sehr rasch bis zu einer eingestellten Länge gezogen und dann eine gemessene Zeit stationär brennend erhalten. Die Lichtbogendauer wurde von einer AEG-Sekundenuhr auf $^1/_{100}$ sec genau angezeigt. Unmittelbar nach Unterbrechung des Stromes durch einen Hilfsschalter wurde die betreffende Elektrode in ein Wasserkalorimeter eingebracht und ihr Wärmeinhalt bestimmt. Die Elektroden waren auf isolierende Gewindebolzen geschraubt, in welchen nur ein dünner Kupferdraht eingelegt war, so daß praktisch keine Wärme durch die Zuleitung abfließen konnte. Als Elektroden wurden bombierte Scheiben von 6 cm Durchmesser verwendet, um eine entsprechende Wärmekapazität zu schaffen und ein Flüchten des Bogens an den Rand zu erschweren, da dies eine unkontrollierbare Verlängerung zur Folge hätte. Es wurden auch Kontrollmessungen von Elektroden mit nur 2 cm Durchmesser ausgeführt. Die kalorimetrischen Messungen

---

[7] Chrisler, V. L.: Astrophys. J. **54**, 273 (1921).
[8] Ives, H. E.: J. Franklin Inst. **198**, 437 (1924).
[9] Bramhall, E. H.: Phil. Mag. **13**, 682 (1932).
[10] Busz, G., u. W. Finkelnburg: Z. Physik **138**, 212 (1954).
[11] Gerthsen, P., u. P. Schulz: Z. Physik **140**, 510 (1955).

Bögen auch von der Bogenlänge unabhängig. Für Bogenlängen unter etwa 4 mm werden der Anode 56%, der Kathode 40% der Bogenleistung

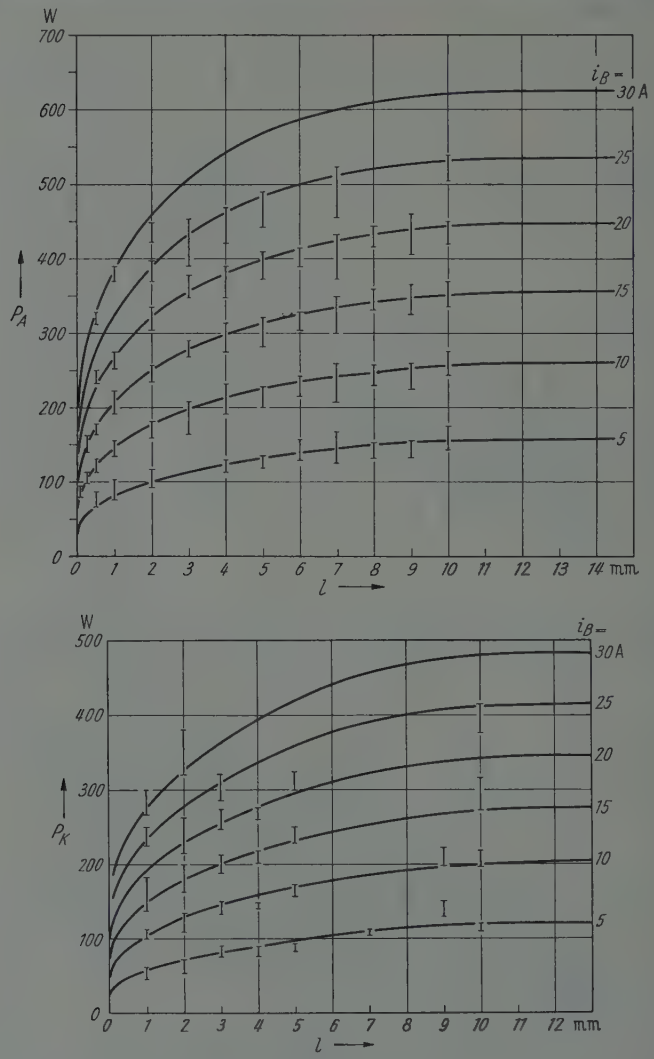


Fig. 4. Von den Elektroden aufgenommene Wärmeleistung als Funktion der Bogenlänge

zugeführt, in Übereinstimmung mit Messungen von L. H. Germer, der für kurze, stromschwache Bogenentladungen eine Wärmeverteilung im Verhältnis 58:42 festgestellt hat[12].

[12] Germer, L. H.: Bell. Syst. Techn. J. **30**, 933 (1951).

Der Einfluß des Elektrodenmaterials ist verhältnismäßig gering: bei weit überlappenden Streubereichen liegen die Werte für Wolframelektroden im Mittel höher, für Silberelektroden etwas tiefer als für Kupfer, so daß die in Fig. 3 und 4 dargestellten Kurven etwa als obere Streugrenze für Ag- und als untere Streugrenze für W-Elektroden anzusehen sind. Diese Abweichungen entsprechen den Unterschieden der Bogenspannung ($\Delta\beta$) für die verschiedenen Metalle. Das Verhältnis P_A/N_B bzw. P_K/N_B ist für Cu- und W-Elektroden gleich, für Ag-Kathoden liegt es im Mittel etwa 2% tiefer, für Ag-Anoden entsprechend höher.

4. Die Leistungsbilanz der Lichtbogenelektroden

Die Leistungsbilanz der Lichtbogenfußpunkte, besonders des kathodischen, ist sehr komplex und der numerischen Berechnung nicht zugänglich, da einige wesentliche Größen nicht hinreichend genau angegeben werden können[13]. Die Bilanz setzt sich aus folgenden Komponenten zusammen[14–20]:

a) Zufuhr der von den positiven Ionen im Kathodenfall U_K (bzw. von den Elektronen im Anodenfall U_A) gewonnenen kinetischen Energie:

$$P_{1K} = i_+ U_K; \qquad P_{1A} = i U_A \tag{6a}$$

(i_+ ... Ionenstrom von der Kathode; i = Gesamtstrom).

b) Zufuhr der Ionisierungsarbeit der Gasatome U_i durch die an der Kathode neutralisierten Ionen:

$$P_{2K} = i_+ U_i. \tag{6b}$$

c) Austrittsarbeit der Elektronen U_{au}, welche an der Kathode zur Neutralisation der eintreffenden Ionen und zur Aufrechterhaltung des Emissionsstromes aufgewendet (bzw. der Anode durch die eintretenden Elektronen zugeführt) wird:

$$P_{3K} = -(i_+ + i_-) U_{au} = -i U_{au}; \qquad P_{3A} = +i U_{au}. \tag{6c}$$

[13] Ecker, G.: Z. Physik **136**, 1, 556 (1954); **142**, 447 (1955).
[14] Güntherschulze, A.: Z. Physik **11**, 74 (1922); **31**, 507 (1925).
[15] Compton, K.T.: Phys. Rev. **21**, 266 (1923).
[16] Seeliger, R.: Phys. Z. **27**, 22 (1926). — ETZ **49**, 853 (1928).
[17] Compton, K.T., u. C.C. van Voorhis: Proc. Nat. Acad. U.S.A. **13**, 336 (1927).
[18] Voorhis, C.C. van: Phys. Rev. **30**, 310 (1927).
[19] Compton, K.T.: Trans. Amer. Inst. Electr. Engrs. **46**, 868 (1927).
[20] Issendorff, I. v.: Phys. Z. **29**, 857 (1928).

d) Kinetische und Anregungsenergie, welche die an der Kathode reflektierten, nun neutralisierten Ionen in den Gasraum mitnehmen[21–27]:

$$P_{4K} = -(1-a)\, i_+ U_K \tag{6d}$$

(a = Akkomodationskoeffizient).

e) Strahlung des Fußpunktes:

$$P_5 = -F \gamma \sigma T^4 \tag{6e}$$

(F = strahlende Fläche des Fußpunktes; γ = Graufaktor; T = Fußpunktstemperatur; σ = STEFAN-BOLTZMANN-Konstante.)

f) Aufzunehmende Verdampfungs- bzw. zugeführte Kondensationswärme w_v[28] sowie aufzunehmende bzw. zugeführte Reaktionswärme chemischer Reaktionen w_R:

$$P_6 = \pm w_v \mu_v \pm w_R \mu_R \tag{6f}$$

(μ = sekundlich umgesetzte Masse.)

g) Wärmeableitung ins Innere der Elektroden[29–31]:

$$P_7 = -2 \varkappa r \vartheta \tag{6g}$$

($\varkappa$ = Wärmeleitfähigkeit; r = Radius des Fußpunktes; ϑ = Übertemperatur des Fußpunktes über die Kathodentemperatur).

In flüssigen Elektroden kann sich auch eine thermische Konvektionsströmung ausbilden[32].

h) Wärmezufuhr aus der Säule durch Leitung und Strahlung:

$$P_8 = -\operatorname{div}(\varkappa \operatorname{grad} T) + S(T). \tag{6h}$$

Es ist nun zu untersuchen, welche Schlüsse aus dem Vergleich der gewonnenen Meßergebnisse mit der Leistungsbilanz gezogen werden können. Zunächst zeigen die Kurven der Fig. 4, daß die den Elektroden zuführte Wärmeleistung aus einem Mindestbetrag P_0 besteht, den man auch für sehr kurze Bögen ($l \to 0$) nachweisen kann, und einem längenabhängigen Teil P_l, der mit zunehmender Bogenlänge wächst und bei

---

21 VOORHIS, C.C. VAN: Phys. Rev. **37**, 1596 (1931).
22 ORNSTEIN, L.S., u. W.R. VAN WIJK: Z. Physik **78**, 734 (1932).
23 COMPTON, K.T., u. E.S. LAMAR: Phys. Rev. **42**, 588 (1932); **44**, 338 (1933).
24 LANDAU, L.: Phys. Z. Sowjet. **8**, 499 (1935).
25 MASON, B.R.C.: Phys. Rev. **47**, 241 (1935).
26 ARNOT, F.L.: Proc. Roy. Soc. Lond. **158**, 157 (1937).
27 HAGSTRUM, H.D.: Phys. Rev. **93**, 652 (1954).
28 JONES, H.A., I. LANGMUIR u. G.M.J. MACKAY: Phys. Rev. **30**, 201 (1927).
29 BECKEN, O., u. R. SEELIGER: Ann. Phys. **24**, 609 (1935).
30 HOLM, R.: Die technische Physik der elektrischen Kontakte. Berlin: Springer 1941. — J. Appl. Phys. **20**, 715 (1949).
31 OLLENDORFF, F.: Bull. S.E.V. **40**, 898 (1949).
32 SLEPIAN, J., u. A.H. TOEPFER: J. Appl. Phys. **9**, 483 (1938).

$l = 10$ bis 12 mm einen Grenzwert erreicht. Dieser Anteil P_l ist dann etwa 2 bis 3mal so groß wie P_0 (und zwar verhältnismäßig größer bei kleineren Stromstärken). Diese Feststellung zwingt zu dem Schluß, daß den Elektroden wesentliche Wärmemengen aus der Bogensäule jenseits des Gebietes des Kathoden- bzw. Anodenfalles und auch jenseits des Kontraktionsgebietes[33,34] zugeführt wird. Dieser Schluß steht mit der bereits erwähnten Tatsache in Einklang, daß in Nähe der Elektroden der Säulengradient und damit auch der Leistungsumsatz steigt. Da bei einem langen Bogen in hinreichender Entfernung von den Elektroden je cm Bogensäule die Leistung $N_1 = i E(i)$ umgesetzt wird, im gesamten Bogen nach Gl. (1) jedoch die Leistung

$$N_B = i[\alpha + (\beta + l) E(i)], \quad (7)$$

so ergibt sich in den elektrodennahen Gebieten eine Mehrleistung von insgesamt

$$\Delta N = i[\alpha + \beta E(i)]. \quad (8)$$

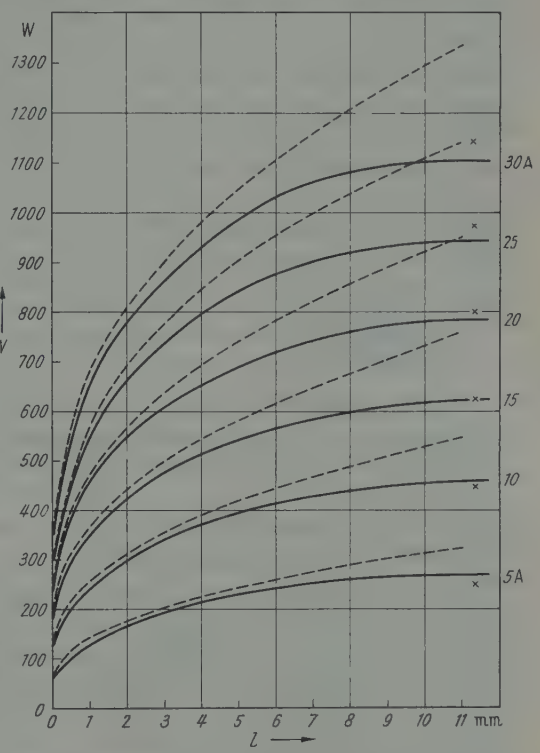


Fig. 5. Lichtbogenleistung N_B (gestrichelt) und Summenkurve $P_A + P_K$ (voll ausgezogen) als Funktion der Bogenlange. Die entsprechenden Werte von ΔN sind durch × gekennzeichnet

In dem Gebiet von einigen Millimeter vor der Elektrode sind aber keinerlei Voraussetzungen für eine wesentlich intensivere radiale Energieabfuhr gegeben[34]. Folglich müßte bei axialer Ableitung dieser Mehrleistung beiden Elektroden zusammen sekundlich die Wärmemenge ΔN zugeführt werden. Fig. 5 zeigt (gestrichen) die im Bogen umgesetzte Leistung N_B und (voll ausgezogen) die Wärmeleistung, die beiden Elektroden zusammen zugeführt wird $(P_A + P_K)$. Man sieht, daß bis zu Längen von etwa 4 mm praktisch die gesamte im Bogen umgesetzte Leistung von den Elektroden aufgenommen wird (elektrodenstabilisierter Bogen!); bei weiterem

[33] Siehe Fußnote 13 auf S. 637.

[34] Ecker, G.: Z. Physik **132**, 248 (1952).

Verlängern des Bogens bleibt die Summenkurve $P_A + P_K$ unter der Bogenleistung N_B zurück und erreicht bei 10 bis 12 mm ihren Grenzwert, der im Rahmen der Versuchsgenauigkeit dem Betrag ΔN entspricht, der durch Kreuze ($\times$) markiert ist.

Somit dürfte nicht mehr zu bezweifeln sein, daß ein wesentlicher Teil (P_l) der den Elektroden zugeführten Wärme aus den elektrodennahen Gebieten der Säule stammt, und es bleibt nur noch die Frage zu klären, auf welche Weise dieser Energietransport erfolgt. Am nächstliegenden ist wohl die Annahme, daß in der Säule ein achsiales Temperaturgefälle zu den wesentlich kälteren Elektroden bestünde[33-37]. Hierbei ergibt sich jedoch die Schwierigkeit, daß die Achsentemperatur im Kontraktionsgebiet vor der Kathode ein Maximum aufweist[38-41], wodurch in der Bogenachse ein Abfließen der Wärme von der Säule zur Kathode verhindert wird[42]. Wenn deshalb überhaupt keine achsiale Wärmeleitung stattfände, müßte den Elektroden die Leistung P_l aus der Säule zugestrahlt werden, wogegen folgende Argumente sprechen:

1. Metallisch blanke und völlig geschwärzte Silberelektroden wurden im ganz gleichen Maße erwärmt,

2. die zugeführte Wärme ist vom Elektrodendurchmesser nahezu unabhängig. Die Messungen ergeben wohl für Elektroden von 2 cm Durchmesser im Mittel etwas geringere Werte als für die 6 cm-Elektroden, doch liegen diese Abweichungen noch innerhalb des Streubereiches und stehen in gar keinem Verhältnis zu dem auf Grund der geometrischen Verhältnisse zu erwartenden Effekt.

3. Der Grenzwert der in Fig. 3 dargestellten Kurven wird für 6 cm-Elektroden sowie für 2 cm-Elektroden schon bei etwa 1 cm-Bogenlänge erreicht. Würde die Leistung tatsächlich aus der Säule zugestrahlt, so dürfte die Sättigung für 6 cm-Elektroden bei 1 cm Bogenlänge noch lange nicht erreicht sein und müßte jedenfalls wesentlich später erfolgen, als für 2 cm-Elektroden.

4. Mißt man die Wärmeaufnahme nicht nur der unteren Elektrode, sondern erfaßt man auch die durch die aufsteigende Heißluft der oberen Elektrode zugeführte Wärme, so kann man noch bei 1 cm Bogenlänge nahezu die gesamte Bogenleistung in den Elektroden als Wärme nach-

---

[35] Bramhall, E. H.: Phil. Mag. **13**, 682 (1932).
[36] Weizel, W., R. Rompe u. M. Schön: Z. Physik **115**, 179 (1940).
[37] Rieder, W.: Physikertagung Innsbruck 1953.
[38] Siehe Fußnote 13 auf S. 637.
[39] Maecker, H.: Z. Physik **136**, 119 (1953).
[40] Sperling, J.: Z. Physik **128**, 269 (1950).
[41] Wienecke, R.: Z. Physik **143**, 118 (1955).
[42] Weizel, W.: Physikertagung Innsbruck 1953.

weisen; das bedeutet aber, daß die Strahlungsverluste der Säule überhaupt sehr gering sein müssen.

5. In theoretischen wie experimentellen Arbeiten wurde wiederholt festgestellt, daß die Strahlung in der Leistungsbilanz der Niederstrombogensäule in atmosphärischer Luft nicht von Bedeutung ist[43–46].

Diese Tatsachen zwingen zu dem Schluß, daß den Elektroden keine nennenswerte Leistung aus der Säule zugestrahlt wird. Demnach muß also doch eine achsiale Wärmeleitung stattfinden. Wenn eine solche auch in der Säulenachse wegen des erwähnten Temperaturanstieges vor der Kathode nicht stattfinden kann, so besteht eine derartige Schwierigkeit in den äußeren Zonen durchaus nicht. Fig. 6 zeigt das Temperaturfeld eines frei brennenden Lichtbogens nach Messungen von H. MAECKER; das axiale Temperaturgefälle in den äußeren Zonen des Bogens ist hier deutlich zu erkennen und bei Verwendung von Metallelektroden größeren Durchmessers wahrscheinlich noch ausgeprägter als bei den von MAECKER verwendeten Kohleelektroden. Auch der erwähnte geringe Einfluß der Elektrodengröße erscheint bei Betrachtung der Fig. 6 plausibel.

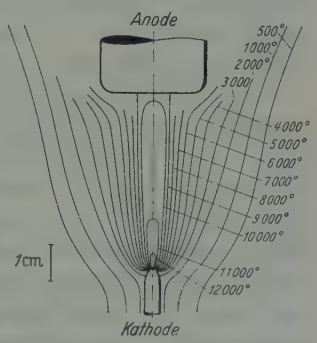


Fig. 6. Isothermenfeld im Hochstromkohlebogen von 200 Amp nach H. MAECKER, Z. Physik **136**, 135 (1953)

Somit ist zunächst gezeigt, daß bei längeren Bögen etwa $^2/_3$ bis $^3/_4$ der den Elektroden zugeführten Wärmemenge aus der Säule stammt und infolge der nicht zylindersymmetrischen Temperaturverteilung der elektrodennahen Säulengebiete durch Wärmeleitung in den äußeren Zonen des Bogens den Elektroden zugeführt wird. In der Leistungsbilanz ist also das Glied P_8 unter Vernachlässigung des Strahlungsterms von besonderer Bedeutung. Die numerische Berechnung dieses Gliedes ist allerdings nicht möglich, solange das Temperaturfeld des konvektionsbestimmten Bogens theoretisch nicht erfaßt werden kann. Der Betrag von P_8 ist der Fig. 3 als Differenz zwischen der Kurve für die betreffende Bogenlänge und der Kurve für $l \to 0$ zu entnehmen.

Die den Elektroden sehr kurzer Bögen * sekundlich zugeführte Wärmemenge P_0 muß nun durch die restlichen Summanden der Leistungsbilanz P_1 bis P_7 gegeben sein. Dabei ist P_7, die ins Innere der Elektrode

* Die Länge dieser Bögen ist noch immer groß gegen die freie Weglänge; die mehrfach untersuchten Bögen mit Elektrodenabständen von der Größenordnung der freien Weglänge und darunter werden hier nicht betrachtet.

[43] ORNSTEIN, L. S., u. W. B. VAN WIJK: Proc. Amsterdam **33**, 44 (1930).

[44] ORNSTEIN, L. S., u. H. BRINKMANN: Physica, Haag **1**, 797 (1934).

[45] HOLM, R., u. A. LOTZ: Wiss. Veröff. Siemens-Werk **13**, 87 (1934).

[46] SUITS, C. G.: J. Appl. Phys. **10**, 728 (1939).

abgeleitete Leistung, gleich der gemessenen Wärmeleistung P_0 und muß auch gleich sein der dem Fußpunkt zugeführten Leistung, d.h. der algebraischen Summe von P_1 bis P_6.

$$P_0 = P_7 = \sum_{i=1}^{6} P_i. \tag{9}$$

Aus Gl. (6g) läßt sich nun der Radius des Kathodenfleckes r abschätzen, wenn man annimmt, daß das Elektrodenmaterial dort etwa auf Siedetemperatur erhitzt wird. Für 10 Amp-Kupferbögen ergibt sich der Wert $r = 1 \cdot 10^{-3}$ cm und damit eine Stromdichte von der Größenordnung 10^6 bis 10^7 Amp/cm² in Übereinstimmung mit theoretischen und experimentellen Ergebnissen verschiedener Autoren[47, 48].

Schätzt man nun weiter die Strahlungsleistung des Fußpunktes ab, so erhält man mit diesem Radius und $\gamma = 1$ nach Gl. (5) den Wert $P_5 = 4 \cdot 10^{-5}$ W und selbst wenn man die aus optischen Messungen ohne zeitliche Auflösung gewonnene scheinbare Stromdichte von 10^4 Amp/cm zugrundelegt[49, 50] noch immer nur $1{,}6 \cdot 10^{-1}$ W, so daß man das Strahlungsglied jedenfalls vernachlässigen darf. Unter den gegebenen Bedingungen ist auch der Elektrodenverschleiß äußerst gering, weshalb auch der Term P_6 zu vernachlässigen ist.

Betrachtet man nun zunächst die Leistungsbilanz der Anode, so verbleibt nur die Beziehung

$$P_{0A} = P_{7A} = P_{1A} + P_{3A} = i\,(U_a + U_{au}). \tag{10}$$

Berechnet man daraus wieder für den 10 Amp-Kupferbogen mit $P_{0A} = 71$ W und $U_{au} = 3{,}8 - 4{,}8$ V[51], so erhält man den durchaus vernünftigen Wert $U_a = 2{,}3 - 3{,}3$ V.

Für die Kathode sind die Verhältnisse komplizierter, da weder der Ionenstromanteil im Fallgebiet noch der Akkomodationskoeffizient bekannt sind. Die Betrachtung vereinfacht sich jedoch, wenn man bedenkt, daß die vom Elektronenstrom im Kathodenfall gewonnenen Energie $i_- U_k$ sowie die von den reflektierten, an der Kathode neutralisierten positiven Ionen mitgeführte Energie $i_+ (1 - a)\, U_K$ dem Kontraktionsgebiet unmittelbar vor der Kathode zugeführt wird und hier die Energie liefert, die zur Aufrechterhaltung des Ionenstromes erforderlich ist; es wird also im Kontraktionsgebiet die Ionisierungsarbeit $i_+ U_i$ geleistet, die durch die Ionen der Kathode wieder zugeführt wird. Die restliche Energie wird

---

[47] Cobine, J.D., u. C.J. Gallagher: Phys. Rev. **74**, 1524 (1948).

[48] Froome, K.D.: Proc. Phys. Soc. Lond. **60**, 424 (1948); B **62**, 805 (1949); **63**, 377 (1950). — Brit. J. Appl. Phys. **4**, 91 (1953).

[49] Güntherschulze, A.: Z. Physik **11**, 92 (1922).

[50] Kobel, E.: Phys. Rev. **36**, 1636 (1930).

[51] Knoll, M., F. Ollendorf u. R. Rompe: Gasentladungstabellen. Berlin: Springer 1935.

an die Umgebung abgeleitet und kommt auf diese Weise letztlich auch wiederum der Kathode zu. Bezieht man also die Bilanz des Leistungsaustausches des Kontraktionsgebietes mit der Kathode

$$0 = i_+ (1 - a) U_K + i_- U_K - i_+ U_i + \operatorname{div} (\varkappa \operatorname{grad} T)_{\text{kontr.}} \tag{11}$$

in die Betrachtung der Leistungsbilanz der Kathode

$$P_0 = i_+ U_K + i U_i - i U_{au} - (1 - a) i_+ U_K - \operatorname{div} (\varkappa \operatorname{grad} T)_{\text{kontr.}} \tag{12}$$

mit ein, dann erhält man durch Addition der Gln. (11) und (12) die einfache Beziehung

$$P_{0K} = i (U_K - U_{au}), \tag{13}$$

woraus sich für den 10 Amp-Kupferbogen mit $P_{0K} = 51$ W und $U_{au} = 3{,}8 - 4{,}8$ V der Kathodenfall durchaus entsprechend zu $U_K = 8{,}9 - 9{,}9$ V ergibt.

Zusammenfassung

Der Verlauf der Bogenspannung-Bogenlänge-Charakteristiken (Fig. 1) zeigt, daß der Säulengradient nur in hinreichender Entfernung (1 bis 2 cm) von den Elektroden ortsunabhängig ist; er nimmt dann zu den Elektroden hin zu. Dieses Ansteigen des Säulengradienten vor den Elektroden erscheint notwendig, um die erhöhte Wärmeableitung zu kompensieren, welche in den äußeren Zonen der Bogensäule als Folge der nicht zylindersymmetrischen Temperaturverteilung vor den Elektroden erfolgt. Tatsächlich konnte in den Elektroden langer Lichtbögen genau jene Wärmemenge nachgewiesen werden, die der Mehrleistung in den elektrodennahen Gebieten entspricht. Für verschwindende Bogenlänge ist die Erwärmung der Elektroden durch die Gl. (10) bzw. (13) gegeben. Bis zu Bogenlängen von etwa 4 mm (elektrodenstabilisierte Bögen) wird nahezu die gesamte Bogenleistung den Elektroden zugeführt (40% der Kathode, 56% der Anode). Für Bögen über 1 cm beträgt die den Elektroden aus der Bogensäule zugeleitete Wärmeleistung das Mehrfache der Leistung des Anoden- bzw. Kathodenfalles.

Die vorstehend veröffentlichten Untersuchungen wurden im Rahmen eines Forschungsauftrages des Bundesministeriums für Handel und Wiederaufbau und der Firma Elin AG. am Institut für Starkstromtechnik der Technischen Hochschule Wien ausgeführt.

Zeitschrift für Physik, Bd. 146, S. 644—654 (1956)

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt

Der Einfluß der Ladungsträgerinjektion auf die Wechselfeldelektrolumineszenz

Von

DIETRICH HAHN und F. W. SEEMANN

Mit 5 Figuren im Text

(Eingegangen am 22. August 1956)

Durch die Asymmetrie der Leuchtwelle, d.h. die verschiedene Amplitudenhöhe zweier aufeinanderfolgender Lichtblitze, läßt sich zeigen, daß bei der Wechselfeldanregung auch Oberflächeneffekte an den Berührungsstellen Elektrode—Leuchtstoffschicht auftreten. Der hellere Lichtblitz kann je nach den Versuchsbedingungen (Elektrodenmaterial, Spannung, Frequenz usw.) sowohl an der Anode (Sperrschichteffekt) als auch an der Kathode (Feldelektroneneffekt) beobachtet werden. Im ersten Falle findet eine Elektronenbewegung durch die Verarmungsrandschicht des Leuchtstoffs zur Anode, im zweiten Falle ein Elektronenaustritt aus der Kathode in den Leuchtstoff statt. Die Ladungsträgerbewegung führt in beiden Fällen zu einer Stoßanregung der Aktivatoren der Leuchtstoffoberflächenschicht und damit zu einer zusätzlichen Lumineszenz dieser Schicht neben dem Volumenleuchten der Zelle.

Einführung

Für die Anregung von Leuchtstoffen und Halbleitern durch elektrische Felder (Elektrolumineszenz) sind verschiedene Mechanismen vorgeschlagen und auch experimentell begründet worden:

1. Elektronenlawinenbildung und Stoßionisation der Aktivatoren,
2. Ladungsträgerinjektion mit

a) anschließender Trägervervielfachung und Stoßionisation der Aktivatoren,

b) anschließender Rekombination (z.B. von Elektronen und positiven Löchern),

3. ZENER-Effekt (d.h. Anregung von Aktivator- oder Valenzelektronen durch das Feld selbst).

Während der dritte Mechanismus wegen der erforderlichen hohen Feldstärke wohl nur bei der Galvanolumineszenz (d.h. dem Gleichfeldleuchten z.B. von Aluminiumanoden bei elektrolytischem Formieren) in Betracht gezogen werden könnte, ist insbesondere der zweite Mechanismus vorwiegend für das Leuchten von Leuchtstoffeinkristallen und Halbleitern im direkten Kontakt mit den Elektroden und bei Anregung durch elektrische Gleichfelder verantwortlich. Der erste Mechanismus kann die Elektrolumineszenz auch ohne Ladungsträgerinjektion von den

Elektroden her bei Anlegung von Wechselfeldern an in isolierende Dielektrika eingebettete Leuchtstoffpulver erklären. Dazu muß angenommen werden, daß die Köpfe der Elektronenlawine aus Donatoren im Leuchtstoff stammen, die man sich bevorzugt in der Kristalloberfläche lokalisiert denkt. In der vorliegenden Arbeit soll gezeigt werden, daß neben diesem das gesamte Volumen erfassenden Effekt auch bei der Wechselfeldanregung die Elektrolumineszenz durch Ladungsträgerinjektion beeinflußt wird, auch wenn die Phosphorkristallite in ein isolierendes Medium eingebettet sind. Naturgemäß ist die Trägerinjektion hierbei wesentlich schwächer als beispielsweise bei Einkristallen mit aufgedampften Elektroden. Sie läßt sich jedoch mit Hilfe des Studiums der Leuchtwellen, d.h. des zeitlichen Verlaufs der Lumineszenzhelligkeit bei Anregung durch ein elektrisches Wechselfeld, nachweisen. Die Leuchtwellen stellen überhaupt ein gutes Hilfsmittel für die Untersuchung des Leuchtmechanismus der Elektrolumineszenz dar [*2*], [*3*]. Für die Trägerinjektion bzw. den Einfluß der Elektroden auf die Elektrolumineszenz ist insbesondere die im folgenden eingehend untersuchte sog. Asymmetrie der Leuchtwellen, d.h. die Tatsache, daß zwei aufeinanderfolgende Lichtblitze unterschiedliche Amplituden haben, charakteristisch.

Experimentelle Ergebnisse

Der elektrolumineszente Phosphor [es wurden verschieden präparierte ZnS-Substanzen untersucht, z.B. Zn(Al)SCu, ZnSCu usw.] wurde zwischen die Platten eines Kondensators gebracht, der meistens aus einer Metallelektrode und einer durchsichtigen Elektrode aus leitfähigem Glas bestand. Im allgemeinen bettet man den Phosphor in ein Dielektrikum (z.B. Silikonöl) ein, unter anderem, um höhere Felder ohne Durchschlagsgefahr anlegen zu können. Bei den zu beschreibenden Experimenten wurde auf das Dielektrikum jedoch verzichtet, um reinere Versuchsbedingungen zu erhalten. Die bei Anlegung eines Wechselfeldes entstehende Elektrolumineszenz wurde in ihrer zeitlichen Abhängigkeit mit Hilfe eines Photomultipliers auf einem Oszillographen als Leuchtwelle dargestellt, über der das angelegte sinusförmige Feld abgebildet wurde. Die Versuchsanordnung ist schematisch in Fig. 1 wiedergegeben, wobei die drei möglichen Stellungen des Multipliers eingezeichnet sind.

Die so erhaltene Leuchtwelle bestand periodisch wiederkehrend aus zwei verschieden hohen Lichtblitzen, die den beiden Extremwerten des Wechselfeldes zugeordnet sind. Bei den meisten elektrolumineszenten Phosphoren gehörte in unserer Anordnung der größere Lichtblitz zur negativen Halbwelle der Spannung bei negativer Metallelektrode, und somit der kleinere Lichtblitz zur positiven Halbwelle bei positiver Metallelektrode. Die Zuordnung der Lichtblitze zur Metallelektrode war in diesem Falle deshalb vernünftig, weil sich an den Verhältnissen auch

durch Abdecken der anderen, aus leitfähigem Glas bestehenden, Elektrode durch isolierende Folien nichts änderte. Das galt bei Zimmertemperatur für Frequenzen von 50 bis 10000 Hz und bei Spannungen von 100 bis 500 V, die bei den verwendeten Schichtdicken von $^1/_{20}$ bis $^1/_{10}$ mm Durchschnittsfeldstärken von 10^4 bis 10^5 V/cm entsprachen. Als Beispiel für ein typisches Leuchtwellenbild, bei dem die Zuordnung der Lichtblitze dem oben Ausgeführten entspricht, kann die Fig. 2 gelten. Die in allen Figuren oben registrierte Spannungswelle gibt den Potentialverlauf an der unteren Elektrode wieder, die positive Halbwelle bedeutet also positive Polung der unteren Elektrode. Diese Zuordnung ist bei allen Figuren in dieser Arbeit zu beachten. Die Änderung der beobachteten Asymmetrie in Abhängigkeit von der angelegten Feldstärke, Frequenz, Elektrodenmaterial, Phosphor und Temperatur wird im folgenden näher untersucht und gedeutet.

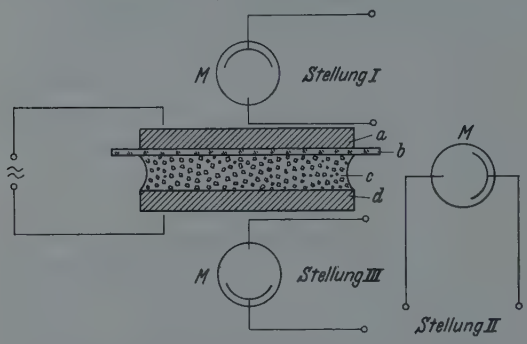


Fig. 1. Versuchsanordnung (schematisch) zur Aufnahme der Leuchtwellen bei drei verschiedenen Multiplierstellungen. *M* Multiplier, *a* obere (meist aus leitfähigem Glas bestehende) Elektrode, *b* durchsichtige, isolierende Folie, *c* Phosphorpulver (meist eingebettet in Dielektrikum), *d* untere (meist aus Metall bestehende) Elektrode

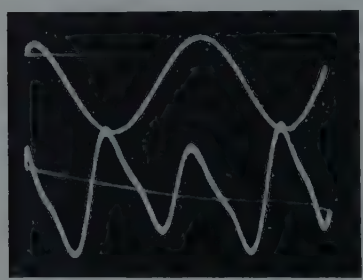
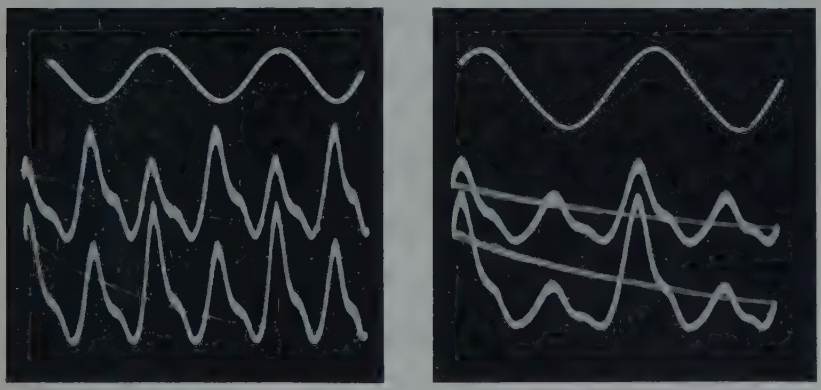


Fig. 2. Typische asymmetrische Leuchtwelle eines Zn(Al)SCu-Phosphors bei 500 Hz und 400 V (untere Elektrode Metall, obere Elektrode leitfähiges Glas)

Es liegt nahe, die Asymmetrie der Leuchtwellen zunächst auf die Verschiedenheit der Elektroden zurückzuführen, wie wir das in einer früheren Arbeit [2] auch getan haben. Bei Angleichung der Elektroden aneinander, z. B. durch Verwendung zweier leitfähiger Gläser, wird die Leuchtwelle in der Tat fast symmetrisch. Aber auch bei völlig identischen Elektroden bleibt, wenn sie Kontakt mit dem Leuchtstoff haben, grundsätzlich eine Asymmetrie zurück, die davon abhängt, ob der Multiplier in Stellung I oder III (Fig. 1) verwendet wird. Die Untersuchung der asymmetrischen Leuchtwelle ergibt, daß der hellere Lichtblitz stets dann auftritt, wenn die dem Multiplier zugekehrte Elektrode Anode ist, sofern diese aus leitfähigem Glas besteht, was bei den vorliegenden Versuchsbedingungen die einzige Möglichkeit darstellt. Registriert man die Licht-

blitze mit zwei Multipliern in Stellung I und III gleichzeitig, so erhält man in beiden Multipliern stets komplementäre Asymmetrien. Das beweist, daß beide Anodenlichtblitze, die an der Berührungsfläche zwischen Leuchtstoff und Anode entstehen, etwa gleich hell sind, daß aber stets der Leuchtblitz heller registriert wird, der an der dem Multiplier zugewandten Seite entsteht, während der auf der abgewandten Seite entstehende Lichtblitz erst die Zelle durchsetzen muß, um zu dem Multiplier zu gelangen, und dabei durch Absorption an Intensität verliert. Fig. 3a



a) Komplementäre Asymmetrie b) Gleichsinnige Asymmetrie

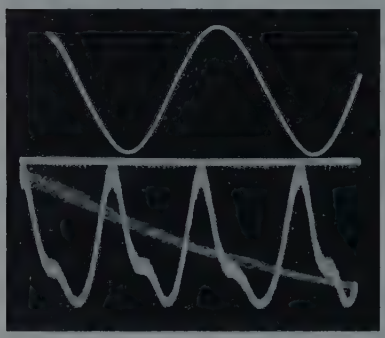
Fig. 3a u. b. Leuchtwelle eines Zn(Al)SCu-Phosphors mit zwei Elektroden aus leitfähigem Glas, aufgenommen mit zwei Multipliern bei 500 Hz und 300 V (obere Leuchtwelle: oberer Multiplier, untere Leuchtwelle: unterer Multiplier). a Beide Elektroden in Kontakt mit dem Leuchtstoff; b obere Elektrode isoliert

zeigt die Aufnahme der Leuchtwelle mit je einem Multiplier auf beiden Seiten einer aus durchsichtigen Elektroden bestehenden Zelle.

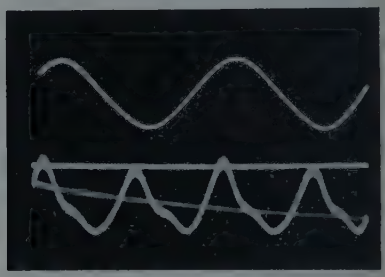
Dieser Sachverhalt deutet darauf hin, daß das Leuchten einen Oberflächenanteil enthält, den wir auf einen sog. elektrodischen Oberflächeneffekt zurückführen wollen, da die Leuchtstoffschicht an einer Elektrode bestimmter Polung (im Falle des leitfähigen Glases der Anode) zusätzlich leuchtet. Daß diese Deutung richtig ist, läßt sich dadurch beweisen, daß die erwähnte Asymmetrie stärker wird bei Vergrößerung der Schichtdicke [*2*, Fig. 6], denn dann wird der dem Multiplier abgewandte Oberflächenlichtblitz beim Durchgang durch eine dickere Leuchtstoffschicht stärker absorbiert. Es kann übrigens vorkommen, daß der Lichtblitz, der auf der dem Multiplier abgewandten Oberfläche der Leuchtstoffschicht entsteht, auch nach Durchgang durch diese und trotz der damit verbundenen Absorption größer bleibt, wenn nämlich — wie wir es tatsächlich bei Abdeckung einer Elektrode aus leitfähigem Glas durch eine Glimmer- oder Hostaphanfolie beobachteten — eine außerordentlich starke Asymmetrie vorlag. Dann sind die Leuchtwellen bei beidseitiger Registrierung durch zwei Multiplier im selben Sinne asymmetrisch

(Fig. 3b), natürlich stärker asymmetrisch bei der Leuchtwelle, die von dem Multiplier registriert wird, der der Elektrode mit dem stärkeren Lichtblitz direkt gegenübersteht. Das war im vorliegenden Beispiel die untere unabgedeckte Elektrode, und der große Lichtblitz ist ihrer Polung als Anode zuzuordnen.

Außer diesem elektrodischen Oberflächeneffekt ist noch ein anderer Oberflächeneffekt denkbar, den wir den mikrokristallinen nennen wollen; seine Wirksamkeit beruht auf einem oberflächlichen Leuchten jedes einzelnen Kristalliten im Innern der Schicht an der Seite, die einer



a) 500 V, Leuchtstoffschichtdicke $^{8}/_{20}$ mm



b) 200 V, Leuchtstoffschichtdicke $^{1}/_{20}$ mm

Fig. 4a u. b. Leuchtwelle von Zn(Al)SCu in einer Zelle mit zwei isolierten Elektroden aus leitfähigem Glas bei 500 Hz und verschiedenen Leuchtstoffschichtdicken

bestimmt gepolten Elektrode zugewendet ist. Deckt man z.B. beide Elektroden durch Glimmer oder Hostaphan ab, so ist ein elektrodischer Oberflächeneffekt ausgeschlossen, die Leuchtwelle ist dann zunächst völlig symmetrisch. Verkleinert man jedoch die Schichtdicke extrem, so entsteht eine kleine Asymmetrie, welche eben auf diesen mikrokristallinen Oberflächeneffekt zurückzuführen ist. Es läßt sich — nach unseren Beobachtungen — an der Anodenseite der einzelnen Kristallite ein helleres Leuchten erkennen, welches bei einer monokristallinen Schicht die stärkste Asymmetrie der Leuchtwelle hervorrufen würde, mithin bei zunehmender Zellenschichtdicke verschwindet. Fig. 4a und b gibt als Beispiel das Leuchtwellenbild einer solchen Zelle bei zwei verschiedenen Dicken wieder, wobei der Multiplier sich in Stellung III befand, um bei anodischer Polung der unteren Elektrode den helleren Lichtblitz zu erhalten. Um die sehr schwache Asymmetrie besser erkennen zu können, ist ein Strich über die Maxima der symmetrischen Leuchtwellen geschrieben. Dieses Experiment beweist, daß auch beim sog. Volumenleuchten (ohne direkte Berührung des Leuchtstoffes mit den Elektroden) Oberflächenschichten, in diesem Falle an den einzelnen Kristalliten, das Leuchten beeinflussen.

Wir können die Beobachtungen bei Verwendung des Multipliers in Stellung I oder III oder zweier Multiplier in Stellung I und III wie folgt zusammenfassen:

1. a) Bei Zellen mit gleichen Elektroden aus zwei leitfähigen Gläsern zeigt die Leuchtwelle eine geringe Asymmetrie, die mit der Schichtdicke zunimmt (elektrodischer Oberflächeneffekt an der Anode, bei Beobachtung mit zwei Multipliern also komplementäre Asymmetrie, Fig. 3 a).

b) Wird bei diesen Zellen eine Elektrode durch Glimmer oder Hostaphan von der Leuchtstoffschicht isoliert, so verstärkt sich die Asymmetrie, wobei der höhere Lichtblitz immer dann auftritt, wenn die unabgedeckte Elektrode Anode ist (starker elektrodischer Oberflächeneffekt an der Anode, daher bei Beobachtung mit zwei Multipliern gleichsinnige, nur bei beiden Multipliern verschieden stark ausgeprägte Asymmetrie, Fig. 3 b).

c) Werden beide Elektroden einer Zelle durch isolierende Folien von der Leuchtstoffschicht abgetrennt, so zeigt sich völlige Symmetrie bei größeren Zellendicken, bei sehr kleinen Zellendicken eine geringe Asymmetrie (mikrokristalliner Oberflächeneffekt an der Anode, Fig. 4a und b).

Um die Asymmetrie der Leuchtwelle unabhängig von der Stellung des Multipliers und mit zwei beliebigen Metallelektroden untersuchen zu können, haben wir die Elektrolumineszenz einer Zelle von der Schmalseite (also Stellung II in Fig. 1) mit einem hochempfindlichen Multiplier registriert. Diese Untersuchungen waren wegen der extrem kleinen emittierenden Flächen nur an gut feldempfindlichen Phosphoren (ZnSCu, Zn(O)SCu und Zn(Al)SCu) möglich. Die Ergebnisse waren bei allen verwendeten Phosphorpräparaten die gleichen, sie sind für das Beispiel des Zn(Al)SCu in der folgenden Übersicht zusammengestellt.

2. a) Zellen mit gleichen Elektroden zeigen symmetrische Leuchtwellen, wobei es ohne Einfluß bleibt, ob *beide* Elektroden durch isolierende Folien von der Leuchtstoffschicht getrennt sind oder nicht.

b) Zellen mit verschiedenen Metallelektroden, von denen eine (im vorliegenden Fall die obere) mit Glimmer oder Hostaphan von der Leuchtstoffschicht isoliert wurde, zeigen:

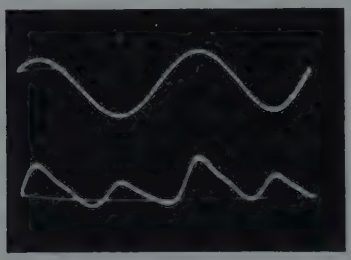
bei niedrigen Spannungen den größeren Lichtblitz, wenn das unabgedeckte Metall positiv ist (Sperrschichteffekt),

bei hohen Spannungen den größeren Lichtblitz, wenn das unabgedeckte Metall negativ ist (Feldelektroneneffekt).

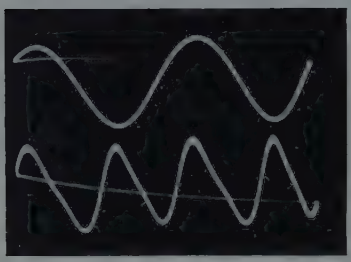
c) Zellen mit verschiedenen Elektroden, z. B. solchen aus graphitiertem Al und Cu, Cu und Al, Al und Fe, sowie Fe und Pt zeigen im

gesamten beobachteten Spannungsbereich den größeren Lichtblitz, wenn jeweils die an erster Stelle genannte Elektrode negativ ist.

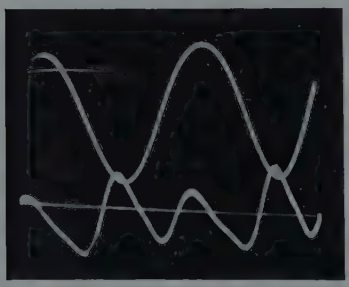
Der unter 2b) dargestellte Versuch ist besonders wichtig, für ihn ist in Fig. 5 daher ein Beispiel angegeben. Er zeigt nämlich erstens, daß an derselben Elektrode und demselben Phosphor bei verschiedenen Spannungen zwei verschiedene Asymmetrien auftreten können. Man muß also zwei Effekte auf die Leuchtstoffoberfläche an den Elektroden annehmen, die weiter unten noch eingehend diskutiert werden. Zweitens kann durch das Abdecken *einer* Elektrode mit isolierenden Folien das Verhalten einer einzelnen Metallelektrode separiert beobachtet werden. Die Umkehr der Asymmetrie tritt selbstverständlich auch bei Elektroden aus leitfähigem Glas auf, nur sind zur Erzeugung des kathodischen Oberflächeneffektes erheblich höhere Feldstärken erforderlich, so daß hier der anodische Oberflächeneffekt der Normalfall ist. Unter 2c) sind einige Beispiele für Zellen mit verschiedenen Metallelektroden dargestellt, die reproduzierbar und übersichtlich sind. Oft sind die Verhältnisse bei zwei unabgedeckten Metallelektroden aber sehr schwer zu übersehen.



a) 100 V



b) 390 V



c) 500 V

Fig. 5a—c. Umkehr der Asymmetrie einer Leuchtwelle von Zn(Al)SCu in einer Zelle mit zwei Metallelektroden aus Al bei 500 Hz und verschiedenen Spannungen (obere Metallelektrode isoliert, seitliche Beobachtung)

Bei höheren Frequenzen ist der höhere Lichtblitz meistens der Kathode zugeordnet. Der Einfluß, den spezielle Phosphorpräparationen ausüben, wie z. B. ZnSMn, ist recht kompliziert. Zuweilen zeigte sich, wie auch MATTLER [4] beobachtet hat, bei Durchführung des unter 2b) beschriebenen Versuchs genau das umgekehrte Verhalten. Der Einfluß der Temperatur ist gleichfalls nicht ganz leicht zu übersehen; eine Temperaturerhöhung begünstigt im allgemeinen das Erscheinen des höheren Lichtblitzes an der Kathode, eine Abkühlung unter Zimmertemperatur das Auftreten des höheren Lichtblitzes an der Anode.

Diskussion

Die Asymmetrie der Leuchtwellen, ihre deutliche Abhängigkeit von den Elektroden, sofern ein direkter Kontakt Leuchtstoffschicht—Elektrode vorhanden ist, sowie die Zuordnung zu verschieden gepolten Elektroden je nach den Versuchsbedingungen, legen die Annahme nahe, daß ein zusätzliches oberflächliches Leuchten durch Ladungsträgeraustausch zwischen der Leuchtstoffschicht und der Elektrode stattfindet. Bei der Wechselfeldanregung der Leuchtstoffkristallite, die oftmals auch noch in Dielektrika eingebettet sind, kann dieser Effekt offenbar nur zusätzliche Bedeutung haben, wie das Auftreten der Elektrolumineszenz auch bei Isolation beider Elektroden von der Schicht durch Glimmer oder Hostaphan zeigt. Die Beobachtung, daß der höhere Lichtblitz manchmal der positiv, manchmal der negativ gepolten Elektrode zugeordnet werden muß, sowie der Wechsel dieser Zuordnung bei derselben Zelle in Abhängigkeit von der Spannung legt die Vermutung nahe, daß Ladungsträger beiderlei Vorzeichens ausgetauscht werden bzw. daß sich Elektronen vom Leuchtstoff in die Elektrode oder von der Elektrode zum Leuchtstoff bewegen. Wann der eine und wann der andere Vorgang erfolgt, hängt offenbar von den Versuchsbedingungen, in erster Linie der Austrittsarbeit des Elektrodenmaterials, der Spannung und der Frequenz ab.

Wir wollen zunächst den Fall betrachten, daß der höhere Lichtblitz der Anode zuzuordnen ist. Dies trat bevorzugt bei Elektroden aus leitfähigem Glas auf, ferner bei niedrigen Spannungen an den meisten Metallelektroden, sofern diese separiert beobachtet wurden (Versuch 2b), sowie bei Verwendung zweier Metallelektroden an dem Metall mit der größeren Austrittsarbeit (im letzteren Falle dürfte der Vorgang schwer von dem zweiten Effekt zu trennen sein, der bei der im folgenden zu besprechenden Zuordnung des größeren Lichtblitzes zur Kathode behandelt wird). Wir erklären diesen Effekt mit der Entstehung einer SCHOTTKYschen Verarmungsrandschicht, die durch Übertritt von Elektronen aus dem Leuchtstoff (bei den Phosphoren handelt es sich stets um Überschußhalbleiter) in die Elektrode entsteht, bevor eine Spannung angelegt wird. Beim Anlegen der Wechselspannung wird bei positiver Elektrode (Flußrichtung) diese Sperrschicht zugeweht, d.h. es schießen Elektronen in sie ein bis sie die Metallanode erreichen bzw. die Umpolung des Feldes erfolgt. In der hochohmigen Sperrschicht herrscht aber auch eine besonders hohe Feldstärke, die die einschießenden Elektronen stärker beschleunigt, so daß bei dieser Polung die helleren Lichtblitze infolge einer zusätzlichen Stoßanregung der Aktivatoren in der Verarmungsrandschicht des Leuchtstoffs an der anodischen Seite der Zelle entstehen (Sperrschichteffekt bzw. Flußrichtungseffekt). Der Vorgang

besteht also in einer Elektronenextraktion aus dem Leuchtstoff und man kann ihn umgekehrt auch als eine Löcherinjektion in denselben auffassen. Dieser Elektronenübertritt ist auch bei Einbettung des Leuchtstoffs in das Dielektrikum möglich, wenn der Kontaktdruck hinreichend groß und die Berührung hinreichend innig ist. Es zeigt sich jedoch ein wesentlich ausgeprägterer Sperrschichteffekt bei Verwendung von Leuchtstoffpulver ohne Dielektrikum. Die Zellen sind dann konstanter, und der Effekt tritt auch nach langer Lagerzeit unverändert auf. Bei höheren Spannungen an der Zelle bzw. kleinen Elektronenaustrittarbeiten der Metallelektrode wird dieser Sperrschichteffekt vom gegenläufigen, sogleich zu besprechenden Feldelektroneneffekt überdeckt. Bei höheren Frequenzen tritt der Sperrschichteffekt infolge der Trägheit der Pulsation der Sperrschichtdicke gleichfalls immer mehr zurück. Außerdem kann er sich bei großkörnigen Phosphorkristalliten infolge der geringeren Kontaktfläche nicht deutlich ausbilden. Das bevorzugte Auftreten des Flußrichtungs- bzw. Sperrschichteffekts an leitfähigen Gläsern deutet auf eine größere Austrittsarbeit des Zinnoxyds der leitfähigen Schichten gegenüber den Metallelektroden, und auf eine ausgeprägtere Sperrschichtbildung bei Berührung des Phosphors mit dieser Halbleiterschicht hin.

Die gegenteilige Asymmetrie, nämlich die Zuordnung des höheren Lichtblitzes zur Kathode, führen wir auf eine Feldelektronenemission (Elektroneninjektion) aus der Elektrode in den Leuchtstoff zurück, die in der Bezeichnungsweise der Halbleiterphysik einem Durchschlag der Sperrschicht entspricht. Hierdurch wird wiederum eine Stoßionisation der Aktivatoren in der Randschicht und damit zusätzliche Lumineszenz hervorgerufen. Die Mitwirkung des sog. „LILIENFELD-Effektes" bei der Leuchtwellenform hielt auch DESTRIAU [*1*] bereits für möglich. Dementsprechend tritt diese Zuordnung der Lichtblitze bevorzugt bei höheren Spannungen auf, und die Einbettung des Leuchtstoffes in ein Dielektrikum übt daher hier auch keinen so starken Einfluß aus. Bei Zellen mit zwei Metallelektroden wird der höhere Lichtblitz stets dann beobachtet, wenn das Metall mit der kleineren Austrittsarbeit Kathode ist (Austrittsarbeit Pt = 5,4 bis 6,4 eV, Fe = 4,75 bis 4,77 eV, Cu = 4,29 eV, Al = 4,25 eV). In den unter 2c) dargestellten Versuchsbeispielen wurden Elektrodenmaterialien mit sehr verschiedenen Austrittsarbeiten verwendet. Al dürfte durch oberflächliche Oxydierung seine Austrittsarbeit wesentlich vergrößert haben, und daher zwischen Cu und Fe liegen. Die Austrittsarbeit des Graphits beträgt 4,3 bis 4,8 eV; daß graphitierte Elektroden in unseren Versuchen stets die geringste Austrittsarbeit zu haben schienen, liegt offenbar an hier unvermeidbaren Rauhigkeiten der Oberfläche und dadurch bedingte lokale Feldstärkenerhöhung.

Mit Hilfe der beiden Mechanismen lassen sich die auf elektrodischen Oberflächeneinflüssen beruhenden Asymmetrieverhältnisse der Leuchtwellen recht gut verstehen. Auch der Einfluß der Frequenz, die den Sperrschichteffekt, wie beschrieben, zurückdrängt, ist noch leidlich zu übersehen. Dagegen fällt es etwas schwerer, den Einfluß der Phosphorpräparation, die im Falle ZnSMn auch zu umgekehrten Zuordnungen führen kann, vollständig zu deuten. Der Einfluß der Temperatur auf beide Effekte verläuft in dem Sinne, daß die Feldelektronenemission bevorzugt mit Temperatursteigerung zunimmt, der Einfluß des Sperrschichteffekts aber mit Temperaturerniedrigung wächst. Viele weitere Einzelheiten der Asymmetrie harren noch der Deutung, so ist z.B. ein Einfluß der Photo- und Exoelektronenemission auf sie möglich. Auch wenn bei Verwendung zweier Metallelektroden die Austrittsarbeiten wenig voneinander abweichen, sind die Verhältnisse schwer zu übersehen, da an beiden Elektroden auch noch der Sperrschichteffekt zu berücksichtigen ist. Daher lassen sich die klarsten Ergebnisse an einseitig isolierten Zellen (Versuch 2b) erzielen.

Nachdem im Vorstehenden der elektrodische Oberflächeneffekt verständlich gemacht wurde, soll nun noch auf das Volumenleuchten eingegangen werden, welches übrigbleibt, wenn beide Elektroden vom Leuchtstoff isoliert werden. Die bei hinreichend dünner Zellendicke dann auftretende kleine Asymmetrie hat gleichfalls die Polung des Sperrschichteffekts. Man kann also das Vorhandensein von Verarmungsrandschichten an (oberflächlichen) Phasengrenzen oder Kristallverwachsungen bzw. Oberflächendoppelschichten an der Kristallitoberfläche annehmen, an welchen ein anodenseitiger mikrokristalliner Oberflächeneffekt auftritt. Ob das gesamte Leuchten auf diesen Effekt zurückzuführen ist, oder ob die Oberflächenschichten nur die Primärelektronen für eine Elektronenlawine mit nachfolgender Stoßionisation der Aktivatoren im gesamten Volumen liefern, läßt sich nicht mit Sicherheit sagen. Wegen der Kleinheit der beobachteten Asymmetrie mag man geneigt sein, eine Beteiligung des gesamten Leuchtstoffvolumens anzunehmen, doch kann die Streuung und Mehrfachreflexion am Phosphorpulver hierbei Anlaß zu Irrtümern geben.

Die beschriebenen Experimente haben also gezeigt, daß die Wechselfeldanregung pulverförmiger Phosphore neben einem das gesamte Volumen erfassenden Leuchten, in dem allerdings die Kristallitoberfläche eine wichtige Rolle spielt, auch Oberflächeneinflüsse durch die Elektroden aufweist. Diese kommen durch das „Überbranden" von Ladungsträgern (bevorzugt Elektronen) an der Grenze Elektrode—Leuchtstoffschicht und dadurch hervorgerufene, örtlich begrenzte, zusätzliche Aktivatorstoßanregung zustande. Diese Ladungsträgerinjektion spielt, gemäß der Tatsache, daß es sich um Wechselfeldanregung handelt und

eine ständige Trägernachlieferung durch beide Elektroden in der Regel nicht möglich ist, im Gegensatz zur Elektrolumineszenz bei Gleichfeldanregung nur die Rolle eines zusätzlichen Effektes, der jedoch mit Hilfe der Asymmetrie der Leuchtwellen deutlich nachzuweisen ist.

Wir möchten dankbar darauf hinweisen, daß die Arbeit im wesentlichen aus Mitteln des ERP-Sondervermögens finanziert wurde. Für fördernde Diskussionen haben wir den Herren Dipl.-Ing. H. E. GUMLICH und Dipl.-Phys. F. THURLEY zu danken.

Literatur

[*1*] DESTRIAU, G.: Brit. J. appl. Phys., Suppl. **4**, 49 (1955). — [*2*] GOBRECHT, H., D. HAHN u. F. W. SEEMANN: Z. Physik **140**, 432 (1955). — [*3*] HAHN, D., u. F. W. SEEMANN: Z. Naturf. **10**a, 587 (1955). — [*4*] MATTLER, J.: J. Phys. Radium **17**.

Zeitschrift für Physik, Bd. 146, S. 655—663 (1956)

Aus dem Forschungslaboratorium der Siemens-Schuckert-Werke Erlangen

Zum Entladungsmechanismus des Hochtemperaturbogens *

Von

G. Busz-Peuckert und W. Finkelnburg

Mit 3 Figuren im Text

(Eingegangen am 27. Juli 1956)

Der Mechanismus des Argon-Hochtemperaturbogens wird in den wesentlichen Punkten, in welchen er von den bekannten Bögen abweicht, auf Grund von früher beschriebenen Messungen und Experimenten gedeutet. Im einzelnen werden diskutiert: die Trägerbilanz, die Energiebilanz, die Charakteristik in ihrer Zusammensetzung aus dem Spannungsbedarf der verschiedenen Bogengebiete und die Unterschiede zwischen Hochtemperaturbögen in Argon und Stickstoff. Die beobachteten Eigenschaften können qualitativ mit dem angenommenen Mechanismus erklärt werden. Eine quantitative Erklärung scheitert an der Unmöglichkeit einer Durchrechnung der Energiebilanz wegen mangelnder Kenntnis der Parameter der Einzelprozesse.

In drei früheren Arbeiten [*2*], [*3*], [*4*] ** hatten wir Hochtemperaturbögen in Argon und Stickstoff beschrieben und ihre Eigenschaften, soweit diese von denen üblicher Bögen abweichen, auch teilweise erklären können. Insbesondere wurde dabei eine rein thermische Ionisierung auch im Kathodenfallgebiet nachgewiesen. Die gefundene niedrige Bogenbrennspannung bis herab zu 8 V folgt nach unserer Deutung aus dieser thermischen Ionisierung und aus der in einem breiten Säulenbereich vorhandenen maximalen Plasmaleitfähigkeit. Beide Effekte sind ihrerseits Folge der hohen Säulentemperatur. Ferner konnte der Anodenmechanismus und damit die Abhängigkeit des Anodenfalles von Stromstärke, Bogenlänge und Kontraktion, sowie der Einfluß des Plasmastrahles auf den Anodenmechanismus erklärt werden. Zum vollen Verständnis des Bogenmechanismus blieb jedoch noch eine Anzahl von Fragen offen, die im folgenden qualitativ behandelt werden. Es handelt sich dabei um: 1. die Trägerbilanz, 2. die Energiebilanz, 3. den Verlauf der Strom-Spannungs-Charakteristik, 4. den Unterschied zwischen Argon- und Stickstoffsäule.

Diese Probleme sollen nun der Reihe nach behandelt werden. Dabei wollen wir uns im wesentlichen auf den Argonbogen beziehen, da dieser

* Herrn Professor Dr. H. Rau mit herzlichen Wünschen zum 75. Geburtstag gewidmet.

** Im folgenden mit I, II und III bezeichnet.

wegen seines sehr stabilen Brennens besser untersucht werden konnte als der seinem Verhalten nach sehr ähnliche, aber weniger stabile Stickstoffbogen. Auf die Unterschiede beider Bögen wird in 4. eingegangen

1. Die Trägerbilanz

Die übliche Vorstellung von Entladungsplasmen, in welchen in beiden Fallgebieten Träger erzeugt werden und in thermischer Driftbewegung zu der gegenpoligen Elektrode gelangen, ist auf unsere Hochtemperaturbögen nicht anwendbar, weil, wie in III an Hand von Energiemessungen gezeigt worden war, eine starke Plasmaströmung vom kathodenseitigen Ende des Bogens in Richtung auf die Anode existiert. Da das Plasma in diesem Gebiet nahezu vollständig ionisiert ist, kann diese Plasmaströmung nur Ionen und Elektronen führen. Das bedeutet, daß der thermischen Ionenbewegung außer der üblichen, in diesem Fall sehr schwachen, Drift im Feld eine dieser entgegengerichtete starke Ionenströmung überlagert ist.

Die Stromgleichungen lauten somit:

$$j_e = n_e b_e \mathfrak{E} + e D_e \operatorname{grad} n_e + n_e v_{st}$$
$$j_i = n_i b_i \mathfrak{E} - e D_i \operatorname{grad} n_i - n_i v_{st},$$

wobei v_{st} die Strömungsgeschwindigkeit des Plasmastrahles bedeutet.

Der Gesamtstrom setzt sich aus beiden Anteilen zusammen, wobei nun der resultierende Ionenstrom den Elektronenstrom nicht wie üblich verstärkt, sondern schwächt.

Die axialen Diffusionsströme sind relativ gering, da sich n_i und n_e in axialer Richtung beim Argonbogen wenig, beim Stickstoffbogen praktisch gar nicht ändern. Immerhin ist es bemerkenswert, daß beim Argon in einem Temperaturbereich über 18000° K n_e mit steigender Temperatur wieder leicht abnimmt (vgl. I, Fig. 7). Hier muß also der Elektronendiffusionsstrom in Richtung steigender Temperatur erfolgen, d.h. in den kathodennahen Gebieten die Richtung zur Kathode hin haben. Dieser Effekt hat jedoch bei der starken entgegengerichteten Plasmaströmung kaum eine praktische Bedeutung.

Wegen des Plasmastrahles müssen nun die Ionen, die in stromschwachen Entladungen zur Kathode hinströmen und im Anodenfall erzeugt werden [5], [6], jetzt im Kathodenfall bzw. im kathodenseitigen Ende der Säule erzeugt werden. Es muß also hier eine mehr oder weniger ausgedehnte Ionisationszone geben, von der aus die positiven Ionen auf der Säulenseite zur Anode, und auf der Kathodenseite zur Kathode hinströmen. Letzteres folgt erstens daraus, daß der Plasmastrahl sich erst in einer endlichen Entfernung vor der Kathode ausbildet und in der Zwischenschicht noch die Drift wirksam ist. Zweitens muß ein gewisser Ionenstrom zur Kathode aus Energiebilanzgründen zu deren Aufheizung gefordert werden. In diesem Ionisierungsgebiet, in dem sich auch der

Plasmastrahl ausbildet, müssen daher — im Gegensatz zu plasmastrahlfreien Niederstrombögen — *alle* Ionen des Bogens erzeugt werden. Daß diese Ionisation thermisch erfolgt, zeigt der Feldstärkeverlauf, der auf einer freien Weglänge nur den 10^{-3}ten Teil der Ionisierungsspannung erreicht. Die vor der Kathode benötigten Elektronen werden von der Kathode durch Zusammenwirken von thermischer und Feldemission [*1*] geliefert und im Kathodenfall auf die der hohen Säulentemperatur entsprechende Geschwindigkeit von etwa 3 bis 4 V beschleunigt. Diese anfänglich gerichtete Geschwindigkeit wird durch viele Stöße schnell in thermische umgewandelt, wobei eine MAXWELL-Verteilung entsteht, in welcher genügend viele energiereiche Teilchen („MAXWELL-Schwanz") vorhanden sind, um den Ersatz der abströmenden Ionen durch thermische Ionisierung zu ermöglichen. In der Säule strömen nun alle Teilchen zur Anode hin, die Ionen mit der Geschwindigkeit v_{st} (da b_i sehr gering ist), die Elektronen mit $v_{st} + b_e \mathfrak{E}$. Längs der Achse nimmt der Ionisierungsgrad bei dem nichtzylindrischen Bogen in Richtung zur Anode etwas ab. Immerhin kommt noch ein ganz erheblicher Teil positiver Ionen vor der Anode an. Hier fällt die Plasmatemperatur in einem ganz schmalen Bereich von etwa 18000° K auf die Temperatur der gekühlten Anode ab. In diesem Bereich müssen die Ionen vernichtet werden, soweit sie nicht seitlich abströmen. So tritt dicht vor der Anode eine starke Rekombination und Verminderung der Leitfähigkeit ein. Ob sich diese beiden Vorgänge noch im thermischen Gleichgewicht einstellen, kann bei dem sehr großen Temperaturgefälle in der dünnen Schicht nicht mit Sicherheit angegeben werden. Da beim anodisch unkontrahierten Bogen die Stromdichte direkt vor der Anode von der der anschließenden Säule nicht merklich verschieden ist, erfordert der Stromtransport wegen der geringeren Leitfähigkeit direkt vor der Anode hier eine gegenüber der Säule stark erhöhte Feldstärke. Aufsummiert ergibt diese den gemessenen Anodenfall. Man kann auch sagen, daß die Anodenfallspannung den Strom durch die schlechtleitende Schicht hindurchziehen muß. Zwischen Plasma und Anode liegt ein deutlich sichtbarer etwa 0,1 mm dicker Dunkelraum. Es wurde beobachtet, daß dieser Dunkelraum um so ausgedehnter in Achsenrichtung ist, je niedriger die Plasmatemperatur ist. Der Dunkelraum verlängert sich also in Achsenrichtung erstens bei Bogenverlängerung, zweitens bei Stromstärkeerniedrigung, drittens in größerem seitlichen Abstand von der Bogenachse. Fig. 1 zeigt den anodischen Ansatz bei 2 und 6 mm Bogenlänge. Wir glauben, daß durch diesen Effekt der abgerundete Bogenansatz des unkontrahierten Bogens an der Anode zustande kommt. Wenn dieser Dunkelraum aber eine Zone schlechter Leitfähigkeit bedeutet, die eine Spannungserhöhung, d.h. einen Anodenfall erfordert, muß letzterer um so größer sein, je ausgedehnter der Dunkelraum ist. Folglich muß im Falle des Argonbogens,

bei welchem die Ausdehnung des Dunkelraumes mit wachsender Bogenlänge stets zunimmt, auch der Anodenfall zunehmen, selbst, wenn die Stromstärke genügend groß ist, um durch die Plasmaströmung praktisch alle Ionen zur Anode zu schwemmen, so daß der in III beschriebene Effekt des wachsenden Ionenverlustes vor der Anode bei Bogenverlängerung durch normale Drift keine Rolle spielt. Beim Stickstoffbogen mit seinen in der Säule fast parallel laufenden Isothermen wurde erwartungsgemäß auch keine Änderung von Dunkelraum und Anodenfall

Fig. 1. Anodischer Ansatz des Argon-Hochtemperaturbogens von 200 Amp und 2 bzw. 6 mm Länge. Der obere Bogenteil ist abgeschnitten. Der helle Fleck unter der Anodenebene ist ein Reflex. Die Belichtungszeiten sind so abgestimmt, daß bei beiden Aufnahmen etwa der gleiche Schwärzungsgrad erreicht ist

bei Variationen der Bogenlänge beobachtet. Die Neutralteilchen, die vor der Anode bei der Rekombination entstehen, werden zur Seite hin abgelenkt.

2. Die Energiebilanz

In III wurde gemessen, daß die in der Säule und im Anodenfall umgesetzte Energie bis auf geringe Strahlungsverluste vollständig zur Anode transportiert wird. Da die zur Kathodenemission benötigte Energie bei der Neutralisation der Elektronen an der Anode wiedergewonnen wird, dient die Kathodenfallenergie im wesentlichen zur Aufheizung der von der Kathode emittierten Elektronen auf eine Temperatur von $\sim 30000°$ K. Da der Kathodenfall etwa von der Größenordnung dieser Elektronentemperatur ist, kann durch die Kathodenkühlung kein merklicher Energiebetrag abgeführt werden. Dieser Schluß wurde durch Messungen bestätigt. Die für den ganzen Mechanismus des Hochtemperaturbogens entscheidende Frage aber ist die, woher die im Vergleich zu anderen Bögen so viel höhere Temperatur der Säule, besonders in deren kathodenseitigem Teil, stammt. Die Antwort müßte aus einer vollständigen Energiebilanz der Säule folgen, doch scheitert deren Aufstellung und Durchrechnung praktisch an der Vielzahl der ineinanderspielenden Einzelvorgänge und den vielen unbekannten Daten. Qualitativ aber lassen sich doch einige Aussagen machen. Der Stromtransport erfordert eine hohe Leitfähigkeit und diese wieder eine im Vergleich zu gewöhnlichen Niederstrombögen relativ hohe Temperatur, wenn

auch nicht von der tatsächlich vor der Kathode gemessenen Größe. Während bei den meisten Niederstrombögen mit Ionisierungsgraden von 1 bis einigen % ein wesentlicher Anteil der Ionen von Atomen oder Molekülen niedriger Ionisierungsspannung (C und NO im Kohlebogen, Metallen in vielen anderen Bögen) stammt, zu deren thermischer Ionisierung eine relativ niedrigere Temperatur ausreicht, stammen bei der praktisch 100%igen Ionisierung der Hochtemperaturbögen alle Ionen von Atomen bzw. Molekülen der Trägergase mit ihrer relativ hohen Ionisierungsspannung. Vor der Kathode kommt ein weiterer Punkt hinzu: Die experimentellen Bedingungen (punktförmige Kathodenspitze und Kühlung von oben durch Gasstrom) erzwingen eine hohe Stromdichte im kathodenseitigen Säulenteil (Kathodenstabilisierung nach Weizel) und damit bei konstanter, d.h. mit der Temperatur oberhalb 16000° K nicht mehr zunehmender elektrischer Leitfähigkeit eine entsprechend hohe Feldstärke vor der Kathode, schließlich als Folge von hohem $j \cdot \mathfrak{E}$ einen hohen Leistungsumsatz, der im stationären Gleichgewicht mit der durch die radiale Wärmeleitung [abhängig von $k(T)$] bestimmten Energieabfuhr gerade die gemessenen hohen Temperaturen im kathodenseitigen Säulenteil ergeben dürfte.

3. Die Charakteristik

In Fig. 2 ist die Charakteristik eines 10 mm langen Argonbogens zwischen 10 und 200 Amp abgebildet. Ferner ist der mit Sonden gemessene Verlauf von Anodenfall U_A, Kathodenfall U_K und Säulenspannung U_S eingezeichnet. Man sieht, daß man zwei Stromstärkebereiche unterschieden kann: den Niederstrombereich unterhalb etwa 50 Amp, in dem der Abfall der gesamten Brennspannung mit wachsender Stromstärke durch den Abfall des Kathodenfalles U_K bestimmt wird, während Säulenspannung und Anodenfall konstant bleiben, und den Hochstrombereich oberhalb 50 Amp, in dem der schwache Abfall der Elektrodenfälle durch einen stärkeren Anstieg der Säulenspannung U_S überkompensiert wird und die Charakteristik leicht ansteigt. Diese beiden Gebiete sind nicht scharf voneinander getrennt. Der Übergang erfolgt allmählich zwischen 30 und 60 Amp. Es soll nun der Verlauf der drei Komponenten im Nieder- und Hochstromgebiet diskutiert werden.

a) Niederstromgebiet. U_K sinkt mit wachsender Stromstärke. Die mit der Stromstärke wachsende kathodische Stromdichte und Temperatur vor der Kathode bewirkt eine verstärkte Aufheizung der Kathode, so daß zur Elektronenemission der Kathode eine geringere Saugspannung erforderlich ist. U_K sinkt folglich mit wachsender Stromstärke I, bis die Emission rein thermisch erfolgt und der Kathodenfall nur noch zur Beschleunigung der emittierten Elektronen auf die Geschwindigkeit

der Säulentemperatur erforderlich ist. Daß der Anodenfall sich mit I nicht wesentlich ändert, beruht auf der anodischen Kontraktion. In III ist ausführlich beschrieben, daß der Niederstrombogen an der Anode so stark kontrahiert, daß sich eine von der Stromstärke unabhängige anodische Stromdichte einstellt, die ihrerseits einen konstanten Anodenfall bewirkt. Die Säulenspannung U_S ändert sich im Bereich unterhalb 50 Amp ebenfalls nicht mit der Stromstärke. Aus Messungen ist erstens bekannt, daß die Säulentemperatur bis herunter zu 6 Amp in einem

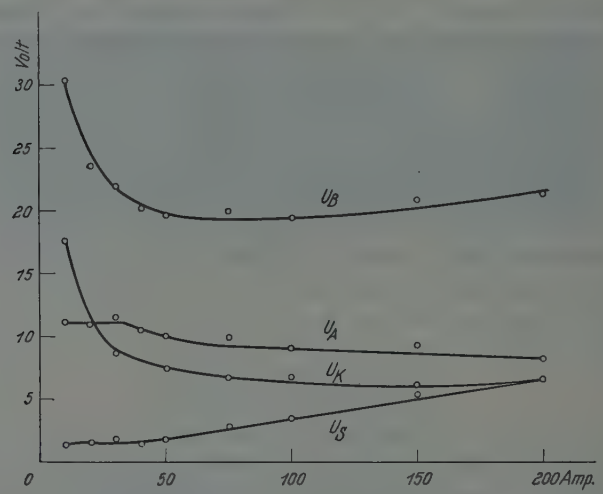


Fig. 2. Abhängigkeit der gesamten Brennspannung U_B, des Kathodenfalles U_K, des Anodenfalles U_A und der Säulenspannung U_S von der Stromstärke eines 10 mm langen Argonbogens

Säulenkanal von etwa 3 mm Durchmesser über 16000° K liegt. Das bedeutet, daß im Hauptentladungsgebiet die Leitfähigkeit nur wenig von der Temperatur abhängt (I, Fig. 11). Ferner ist durch Schwärzungsvergleich photographischer Aufnahmen festgestellt worden, daß der Bogenradius mit $\sqrt{I}$ wächst, d.h. daß sich eine konstante Stromdichte einstellt. Damit müssen auch $\mathfrak{E}$ und U_S konstant sein. Der Grund für die Änderung des Bogenradius mit $\sqrt{I}$ muß wieder in der Energiebilanz gesucht werden. In diesem Fall würde die Betrachtung der Säule allein genügen, wenn man annimmt, daß sich die Stromdichte so einstellt, daß das Steenbecksche Minimumprinzip erfüllt ist. Wir werden aber unten beim Hochstromgebiet sehen, daß diese Erklärung ohne Hinzuziehung der Elektrodengebiete nicht hinreichend ist.

b) Hochstromgebiet. Der Kathodenfall U_K fällt oberhalb 50 Amp zuerst langsam ab und bleibt später konstant. Die rein thermische Emission scheint bei etwa 100 Amp erreicht zu werden. Oberhalb 150 Amp erfolgt ein ganz schwacher Anstieg. Die Stromdichte und Temperatur

vor der Kathode steigen etwas an (j etwa 20%, durch Schwärzungsvergleich photographischer Aufnahmen gemessen) und damit auch die zur Beschleunigung der Elektronen erforderliche Spannung, und zwar um 0,2 bis 0,5 V. Diese Änderung ist jedoch für den Verlauf der Charakteristik unbedeutend.

Der Anodenfall U_A sinkt beim anodisch nicht kontrahierten Bogen oberhalb 50 Amp mit wachsender Stromstärke, was in III und Ziff. 1 dieser Arbeit auf die Wirkung des Plasmastrahles und die mit I zunehmende Leitfähigkeit vor der Anode zurückgeführt wurde.

Die Säulenspannung U_S steigt im Hochstromgebiet mit wachsender Stromstärke an. Dabei erfolgt der größte Teil der Feldstärkezunahme in den kathodennahen Gebieten. So wurde z.B. beim Übergang von 100 zu 200 Amp in einem Abstand von 1,5 mm vor der Kathode eine Feldstärkezunahme von 16 auf 30 V/cm gemessen, während die Feldstärke 6 mm vor der Kathode nur von 1,5 auf 1,8 V/cm ansteigt und sich in noch größerer Entfernung nicht mehr ändert. Da σ auch hier von der Temperatur praktisch unabhängig ist, muß die Stromdichte mit ansteigender Feldstärke wachsen, und dies konnte optisch bestätigt werden. j wächst um etwa 20% vor der Anode, dagegen etwa 50% vor der Kathode, d.h. im kathodenseitigen Ende der voll ausgebildeten Säule. Der Grund dafür, daß sich bei höherer Stromstärke eine Stromdichte einstellt, die eine höhere Feldstärke erfordert, muß jetzt an dem Verhalten der Fallgebiete liegen, insbesondere des Kathodenfalles bzw. der Ionisationszone, von der aus das Plasma und der Plasmastrahl aufgebaut werden, läßt sich aber nicht quantitativ durchrechnen.

4. Vergleich von Argon- und Stickstoffhochtemperaturbögen

Wir haben bisher nur den Argonbogen diskutiert, doch sind die meisten behandelten Phänomene auch bei Bögen gleicher Art in Stickstoff beobachtet worden. Ein auffallender Unterschied schon in der Erscheinungsform ist die Ausbildung eines nahezu zylindrischen Kernes beim Stickstoffbogen, der dadurch ähnlich aussieht wie eine Hochstromkohlebogensäule, obwohl Temperatur, Ionisierungsgrad, Spannung und Ausstrahlung nur wenig von den entsprechenden Daten des Argonbogens abweichen. Schon King [7] hat darauf hingewiesen, daß die Kernbildung mit dem Temperaturverlauf der Wärmeleitung zusammenhängen muß. In Fig. 3 sind die Wärmeleitfähigkeiten beider Gase in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen. Für Argon wurde die klassische Wärmeleitung bis etwa 12000° K berechnet, bei höherer Temperatur war diese gering gegen die Wärmeleitung der Elektronen, die nach einer Methode von Spitzer [8] berechnet wurde. Weiterhin wurde der Ionisierungsanteil der Wärmeleitung berücksichtigt, obwohl er um drei Größenordnungen geringer ist und so keine merkliche Rolle spielt.

Da der Ionisationsgrad bei höheren Temperaturen höher als bei niedrigen ist, diffundieren im Konzentrationsgefälle ständig Ionen in die kälteren und neutrale Atome in die heißeren Bogenzonen. Die Ionen transportieren ihre in der heißen Zone gewonnene Ionisationsenergie in eine kältere Zone und geben sie hierbei der Rekombination wieder ab. Dadurch wird ständig ein gewisser Anteil an Energie aus den heißeren Zonen abgeleitet. Der gleiche Vorgang spielt sich bei Molekülgasen in einem niedrigeren Temperaturbereich bei Dissoziationsvorgängen ab.

Die Wärmeleitfähigkeitskurve für Stickstoff wurde uns von Herrn Burhorn zur Verfügung gestellt. Hier tritt der Dissoziationsanteil an der Wärmeleitung, der sich zwischen 5000° und 10000° K der klassischen

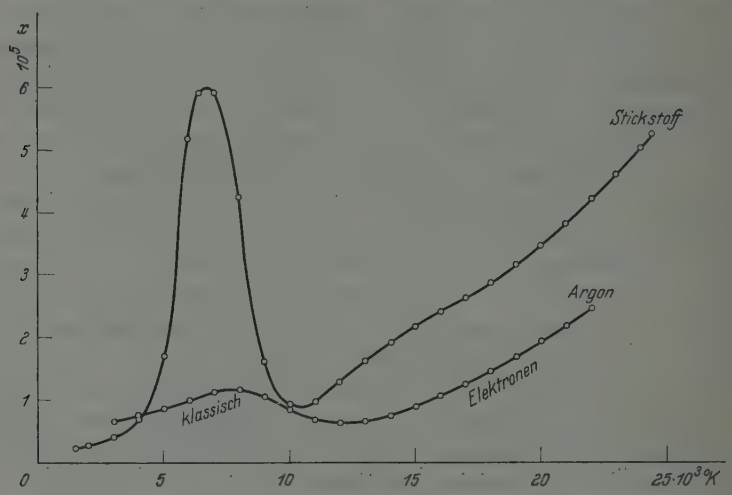


Fig. 3. Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit von der Temperatur für Argon und Stickstoff

Wärmeleitung überlagert, sehr deutlich in Erscheinung. Dadurch entsteht bei 10000° K ein ausgeprägtes Minimum. Eine geringe Wärmeleitfähigkeit bedingt aber ein großes Temperaturgefälle und damit eine bedeutende Änderung der Ausstrahlung. Da diese Änderung auf einen sehr schmalen Temperaturbereich beschränkt ist, sieht man als Kontrastwirkung den äußeren Rand des Bogenkerns. Dieser müßte also bei etwa 10000° K liegen. Leider waren beim Stickstoffbogen außer einer Bestimmung der 16000°-Isotherme keine genauen Messungen möglich, eine Interpolation des radialen Temperaturabfalles von dem Meßpunkt bei 16000° K über einer angenommenen Kerngrenze von 10000° K bis zu 5000° K am sichtbaren Bogenrand führt jedoch zu einer durchaus möglichen Kurve. Die elektrische Leitfähigkeit des Stickstoffs steigt erst bei 16000° K nicht mehr wesentlich an, im Gegensatz zum Argon, bei dem sie schon bei 12000° K ihr Maximum erreicht. Das bedingt eine Bevorzugung etwas höherer Temperaturen, was im Kathodengebiet auch durch Messungen bestätigt werden konnte. Im übrigen lassen sich die

oben angestellten Überlegungen im wesentlichen auch auf den Stickstoff-Hochtemperaturbogen anwenden. Ein durch den Bogenkern bedingtes unterschiedliches Verhalten des Anodenfalles wurde bereits in III diskutiert.

Der Mechanismus von frei brennenden Hochtemperaturbögen ist somit in den wesentlichen Punkten qualitativ verständlich. Einige dieser Überlegungen konnten durch Untersuchungen an Hochtemperaturbögen bei höheren Drucken bestätigt werden; hierüber soll demnächst berichtet werden.

Literatur

[*1*] Bauer, A.: Z. Physik **138**, 35 (1954). — [*2*] Busz, G., u. W. Finkelnburg: Z. Physik **139**, 212 (1954). — [*3*] Busz-Peuckert, G., u. W. Finkelnburg: Z. Physik **140**, 540 (1955). — [*4*] Busz-Peuckert, G., u. W. Finkelnburg: Z. Physik **144**, 224 (1956). — [*5*] Finkelnburg, W.: Hochstromkohlebogen. Berlin: Springer 1948. — [*6*] Höcker, K. H., u. W. Bez: Z. Naturforsch. **9**a, 72 (1954). — [*7*] King, L. A.: Appl. sci. Res. B **5**, 189 (1955). — [*8*] Spitzer, L.: Phys. Rev. **89**, 977 (1953).

Autorenverzeichnis des 146. Bandes

Agarwal, Bipin Kumar, A macroscopic theory of He^3 — He^4 mixtures. S. 9.

Bathow, G., und H. Gobrecht, Über die Elektronenemission bei der Kristallisation. S. 1.

Bauer, A., und P. Schulz, Untersuchungen an magnetfeldstabilisierten langen Xenon-Hochdruckbögen niederer Belastung. S. 339.

Becker, E. W., K. Bier und W. Henkes, Strahlen aus kondensierten Atomen und Molekeln im Hochvakuum. S. 333.

—, und W. Henkes, Geschwindigkeitsanalyse von Laval-Strahlen. S. 320.

Bier, K. s. Becker, E. W. und W. Henkes. S. 333.

Böhringer, E., Über den Einfluß von spontaner, wahrer und ferromagnetischer Magnetisierung auf den elektrischen Widerstand. S. 65.

Bonart, R. s. Hosemann, R. S. 350.

— s. Hosemann, R. und G. Schoknecht. S. 588.

Buckel, W., und R. Hilsch, Supraleitung und elektrischer Widerstand neuartiger Zinn-Wismut-Legierungen. S. 27.

Busz-Peuckert, G., u. W. Finkelnburg, Zum Entladungsmechanismus des Hochtemperaturbogens. S. 655.

Drawin, H.-W., Wirkungsquerschnitte von neutralen Wasserstoff-, Helium- und Argonatomen gegenüber Elektronenstoß. S. 295.

Ehlers, J., Elektrostatische Felder in der erweiterten Gravitationstheorie. S. 515.

Finkelnburg, W. s. Busz-Peuckert, G. S. 655.

Frank, D., Zur Statistik der Spinwellen. S. 615.

Gielessen, J. s. Klitzing, K. H. v. S. 59.

Gobrecht, H., D. Hahn und H.-J. Kösel, Die Photoleitfähigkeit von Phosphoren mit verschiedenem Leuchtmechanismus. II. S. 87.

Gobrecht, H., D. Hahn und H.-J. Kösel, Die Temperaturabhängigkeit des Dunkel- und Photostroms von Phosphoren. S. 95.

— s. Bathow, G. S. 1.

Hahn, D., und F. W. Seemann, Der Einfluß der Ladungsträgerinjektion auf die Wechselfeldelektrolumineszenz. S. 644.

— s. Gobrecht, H. und H.-J. Kösel. S. 87, 95.

Haken, H., Zur Quantentheorie des Mehrelektronensystems im schwingenden Gitter. I. S. 527.

— Zur Quantentheorie des Mehrelektronensystems im schwingenden Gitter. II. Zu Fröhlichs eindimensionalem Supraleitungsmodell. S. 555.

Haug, A., Adiabatische Näherung und Wechselwirkungsglieder in der Theorie nichtpolarer Festkörper. S. 75.

Henkes, W. s. Becker, E. W. S. 320.

— s. Becker, E. W. und K. Bier. S. 333.

Herzberg, G., Die Feinstruktur der He^+-Linien 1640 Å und 4686 Å. S. 269.

Hilsch, R. s. Buckel, W. S. 27.

Höhler, G., Wechselwirkung eines nichtrelativistischen Teilchens mit einem skalaren Feld für mittelstarke Kopplung. II. S. 372.

— Wechselwirkung eines nichtrelativistischen Teilchens mit einem skalaren Feld für mittelstarke Kopplung. III. S. 571.

Hosemann, R., und R. Bonart, Grundlagen einer Beugungsmikroskopie. S. 350.

—, R. Bonart und G. Schoknecht, Faltungspolynom und Gitterfaktor parakristalliner Gitterwerke. S. 588.

Huster, E., und E. Ziegler, Zur Ausbreitung der Entladung in selbstlöschenden Zählrohren. I. S. 281.

Jung, L., Zur Entstehung von Leitungselektronen in Silberbromidkristallen durch Bestrahlung bei — 170° C. S. 457.

JUNG, L., Elektronenleitung in Silberbromid mit Zusätzen nach der Bestrahlung bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs. S. 479.
KLITZING, K. H. v., und J. GIELESSEN, Die Sättigungsmagnetisierung von Nickel unter hohem hydrostatischem Druck. S. 59.
KLUGE, W., und A. SCHULZ, Die Überlagerung der kathodischen Sekundär- und Photoemission bei Niederdruck-Entladungen. S. 314.
KORNETZKI, M., Die magnetomechanische Dehnungsschleife von Nickel. S. 107.
KÖSEL, H.-J. s. GOBRECHT, H. und D. HAHN. S. 87, 95.
KRAMER, G., Zur Theorie der Konversionskoeffizienten. S. 187.
LAUKIEN, G., und J. SCHLÜTER, Impulstechnische Messungen der Spin-Gitter- und der Spin-Spin-Relaxationszeiten von Protonen in wäßrigen Lösungen paramagnetischer Ionen. S. 113.
LOHFF, J., Die Elektronenemission bei der Oxydation mechanisch bearbeiteter Metalloberflächen. S. 436.
OBERHETTINGER, F., On the propagation of pulses. I. Diffraction of pulses by wedges. S. 423.
PANT, L. M. s. SAKSENA, B. D. S. 205.
RIEDER, W., Leistungsbilanz der Elektroden und Charakteristiken frei brennender Niederstrombögen. S. 629.
SAKSENA, B. D., and L. M. PANT, Cathodoluminescence spectra of alkali halides. S. 205.
SCHLÜTER, J. s. LAUKIEN, G. S. 113.
SCHOKNECHT, G. s. HOSEMANN, R. und R. BONART. S. 588.
SCHULZ, A. s. KLUGE, W. S. 314.
—, P., und H. STRUB, Xenon-Hochdruckentladungen mit Heliumzusätzen. S. 393.
— s. BAUER, A. S. 339.
SEEGER, A., und H. STEHLE, Elektronentheoretische Untersuchungen über Fehlstellen in Metallen. IV. Der elektrische Widerstand von Versetzungen. S. 242.
— s. STEHLE, H. S. 217.
SEEMANN, F. W. s. HAHN, D. S. 644.
STANGLER, F., Beobachtungen an Spitzen des Chrom-Nickelstahls 18/8 im Feldelektronenmikroskop. S. 496.
STEHLE, H., und A. SEEGER, Elektronentheoretische Untersuchungen über Fehlstellen in Metallen. III. Der Einfluß von Versetzungen auf die Kristalldichte und verwandte Probleme. S. 217.
— s. SEEGER, A. S. 242.
STIERSTADT, K., Die Permeabilität des Kupferferrits bei schnell veränderlichen Feldern; Besonderheiten im CURIE-Gebiet. S. 169.
STÖCKMANN, F., Zum Einfluß von Randschichten auf die Photoleitung. S. 407.
STRUB, H. s. SCHULZ, P. S. 393.
WAGNER, H., Röntgenstrahlung anomaler Schwächung im Falle BRAGGscher Reflexion. S. 127.
WAIDELICH, W., Zur Frage einer AgBr-Strukturänderung bei der Entstehung des latenten Bildes. S. 505.
WIENECKE, R., Über eine experimentelle und theoretische Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit des Plasmas eines Hochstromkohlebogens. S. 39.
WULLKOPF, H., Die Bestimmung der für das Trennrohrverfahren charakteristischen Konstanten des SO_2. S. 389.
YAMAGUCHI, S., Zur Elektronenbeugung mit verschiedenen Wellenlängen. S. 447.
ZIEGLER, E. s. HUSTER, E. S. 281.
ZIETEN, W., Makroskopische Ausdehnung und Fehlordnung von Silberchlorid. S. 451.

Postverlagsort Berlin

OCT 12 1956

STERLING CHEMISTRY LIBRARY

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DES VERBANDES
DEUTSCHER PHYSIKALISCHER GESELLSCHAFTEN

VON

O. HAXEL UND J. HANS D. JENSEN

146. BAND, 1. HEFT
MIT 58 FIGUREN IM TEXT
(ABGESCHLOSSEN AM 16. AUGUST 1956)

SPRINGER-VERLAG
BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
1956

Z. Physik

Zeitschrift für Physik

Begründet 1920. Herausgegeben unter Mitwirkung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft von *K. Scheel* und *H. Geiger*, ab Bd. 124—141 (1947—1955) von *M. v. Laue* und *R. W. Pohl*. Ab Band 129 unter Mitwirkung des Verbandes Deutscher Physikalischer Gesellschaften herausgegeben. Band 1—4 (1921): Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn. Ab Band 5: Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für Physik"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials. Der Preis des Bandes beträgt DM 62.—.

Die Zeitschrift für Physik ist durch jede Buchhandlung zu beziehen.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Manuskriptsendungen sind zu richten an einen der Herren Herausgeber:

Professor Dr. O. Haxel, Heidelberg, Philosophenweg 12, II. Physikalisches Institut der Universität;

Professor Dr. J. Hans D. Jensen, Heidelberg, Philosophenweg 12, Institut für Theoretische Physik der Universität.

Autorenkorrekturen, d. h. nachträgliche Textänderungen werden, soweit sie 10% der Satzkosten übersteigen, den Verfassern in Rechnung gestellt.

Die Mitarbeiter erhalten von ihren Arbeiten 75 Sonderdrucke unentgeltlich.

Springer-Verlag OHG

Berlin W 35, Reichpietschufer 20, Tel. 24 92 51,
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 24, Tel. 27 901

Inhalt

Seite

BATHOW, G., und H. GOBRECHT, Über die Elektronenemission bei der Kristallisation. Mit 2 Figuren im Text. (Eingegangen am 5. Mai 1956) 1

AGARWAL, BIPIN KUMAR, A macroscopic theory of He^3 — He^4 mixtures. With 10 figures in the text. (Eingegangen am 30. April 1956) 9

BUCKEL, W., und R. HILSCH, Supraleitung und elektrischer Widerstand neuartiger Zinn-Wismut-Legierungen. Mit 6 Figuren im Text. (Eingegangen am 19. April 1956) 27

WIENECKE, R., Über eine experimentelle und theoretische Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit des Plasmas eines Hochstromkohlebogens. Mit 10 Figuren im Text. (Eingegangen am 28. Mai 1956) 39

KLITZING, K. H. v., und J. GIELESSEN, Die Sättigungsmagnetisierung von Nickel unter hohem hydrostatischem Druck. Mit 3 Figuren im Text. (Eingegangen am 20. Mai 1956) 59

BÖHRINGER, E., Über den Einfluß von spontaner, wahrer und ferromagnetischer Magnetisierung auf den elektrischen Widerstand. Mit 9 Figuren im Text. (Eingegangen am 20. Mai 1956) 65

HAUG, A., Adiabatische Näherung und Wechselwirkungsglieder in der Theorie nichtpolarer Festkörper. (Eingegangen am 23. Juni 1956) 75

GOBRECHT, H., D. HAHN und H.-J. KÖSEL, Die Photoleitfähigkeit von Phosphoren mit verschiedenem Leuchtmechanismus. II. Mit 2 Figuren im Text. (Eingegangen am 17. Mai 1956) 87

GOBRECHT, H., D. HAHN und H.-J. KÖSEL, Die Temperaturabhängigkeit des Dunkel- und Photostroms von Phosphoren. Mit 3 Figuren im Text. (Eingegangen am 17. Mai 1956) 95

KORNETZKI, M., Die magnetomechanische Dehnungsschleife von Nickel. Mit 6 Figuren im Text. (Eingegangen am 18. Mai 1956) 107

LAUKIEN, G., und J. SCHLÜTER, Impulstechnische Messungen der Spin-Gitter- und der Spin-Spin-Relaxationszeiten von Protonen in wäßrigen Lösungen paramagnetischer Ionen. Mit 7 Figuren im Text. (Eingegangen am 26. Mai 1956) 113

Postverlagsort Berlin

OCT 30 1956

STERLING
CHEMISTRY
LIBRARY

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DES VERBANDES
DEUTSCHER PHYSIKALISCHER GESELLSCHAFTEN

VON

O. HAXEL UND J. HANS D. JENSEN

146. BAND, 2. HEFT
MIT 38 FIGUREN IM TEXT
(ABGESCHLOSSEN AM 14. SEPTEMBER 1956)

SPRINGER-VERLAG
BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
1956

Z.
Physik

Zeitschrift für Physik

Begründet 1920. Herausgegeben unter Mitwirkung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft von *K. Scheel* und *H. Geiger*, ab Bd. 124—141 (1947—1955) von *M. v. Lauc* und *R. W. Pohl*. Ab Band 129 unter Mitwirkung des Verbandes Deutscher Physikalischer Gesellschaften herausgegeben. Band 1—4 (1921): Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn. Ab Band 5: Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für Physik"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials. Der Preis des Bandes beträgt DM 62.—.

Die Zeitschrift für Physik ist durch jede Buchhandlung zu beziehen.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Manuskriptsendungen sind zu richten an einen der Herren Herausgeber:

Professor Dr. O. Haxel, Heidelberg, Philosophenweg 12, *II. Physikalisches Institut der Universität;*

Professor Dr. J. Hans D. Jensen, Heidelberg, Philosophenweg 16, *Institut für Theoretische Physik der Universität.*

Autorenkorrekturen, d. h. nachträgliche Textänderungen werden, soweit sie 10% der Satzkosten übersteigen, den Verfassern in Rechnung gestellt.

Die Mitarbeiter erhalten von ihren Arbeiten 75 Sonderdrucke unentgeltlich.

Springer-Verlag OHG

Berlin W 35, Reichpietschufer 20, Tel. 24 92 51,
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28-30 Tel. 27901

Inhalt

Seite

WAGNER, H., Röntgenstrahlung anomaler Schwächung im Falle BRAGGscher Reflexion. Mit 10 Figuren im Text. (Eingegangen am 24. Februar 1956) 127

STIERSTADT, K., Die Permeabilität des Kupferferrits bei schnell veränderlichen Feldern; Besonderheiten im CURIE-Gebiet. Mit 16 Figuren im Text. (Eingegangen am 20. Juni 1956) 169

KRAMER, G., Zur Theorie der Konversionskoeffizienten. (Eingegangen am 21. März 1956) 187

SAKSENA, B. D., and L. M. PANT, Cathodo-luminescence spectra of alkali halides. With 6 figures in the text. (Eingegangen am 25. April 1956) . . . 205

STEHLE, H., und A. SEEGER, Elektronentheoretische Untersuchungen über Fehlstellen in Metallen. III. Der Einfluß von Versetzungen auf die Kristalldichte und verwandte Probleme. Mit 6 Figuren im Text. (Eingegangen am 9. Juni 1956) 217

SEEGER, A., und H. STEHLE, Elektronentheoretische Untersuchungen über Fehlstellen in Metallen. IV. Der elektrische Widerstand von Versetzungen. (Eingegangen am 2. Juli 1956) 242

Postverlagsort Berlin

NOV 15 1956

STERLING
CHEMISTRY
LIBRARY

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DES VERBANDES
DEUTSCHER PHYSIKALISCHER GESELLSCHAFTEN

VON

O. HAXEL UND J. HANS D. JENSEN

146. BAND, 3. HEFT
MIT 54 FIGUREN IM TEXT
(ABGESCHLOSSEN AM 21. SEPTEMBER 1956)

SPRINGER-VERLAG
BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
1956

Z.
Physik

Zeitschrift für Physik

Begründet 1920. Herausgegeben unter Mitwirkung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft von *K. Scheel* und *H. Geiger*, ab Bd. 124—141 (1947—1955) von *M. v. Laue* und *R. W. Pohl*. Ab Band 129 unter Mitwirkung des Verbandes Deutscher Physikalischer Gesellschaften herausgegeben. Band 1—4 (1921): Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn. Ab Band 5: Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für Physik"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials. Der Preis des Bandes beträgt DM 62.—.

Die Zeitschrift für Physik ist durch jede Buchhandlung zu beziehen.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Manuskriptsendungen sind zu richten an einen der Herren Herausgeber:

Professor Dr. O. Haxel, Heidelberg, Philosophenweg 12, II. Physikalisches Institut der Universität;

Professor Dr. J. Hans D. Jensen, Heidelberg, Philosophenweg 16, Institut für Theoretische Physik der Universität.

Autorenkorrekturen, d. h. nachträgliche Textänderungen werden, soweit sie 10% der Satzkosten übersteigen, den Verfassern in Rechnung gestellt.

Die Mitarbeiter erhalten von ihren Arbeiten 75 Sonderdrucke unentgeltlich.

Springer-Verlag OHG

Berlin W 35, Reichpietschufer 20, Tel. 24 92 51,
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28—30, Tel. 2 79 01

Inhalt

Seite

HERZBERG, G., Die Feinstruktur der He^+-Linien 1640 Å und 4686 Å. Mit 8 Figuren im Text. (Eingegangen am 30. Mai 1956) 269

HUSTER, E., und E. ZIEGLER, Zur Ausbreitung der Entladung in selbstlöschenden Zählrohren. I. Mit 5 Figuren im Text. (Eingegangen am 4. Mai 1956) 281

DRAWIN, H.-W., Wirkungsquerschnitte von neutralen Wasserstoff-, Helium- und Argonatomen gegenüber Elektronenstoß. Mit 6 Figuren im Text. (Eingegangen am 16. Juni 1956) 295

KLUGE, W., und A. SCHULZ, Die Überlagerung der kathodischen Sekundär- und Photoemission bei Niederdruck-Entladungen. Mit 4 Figuren im Text. (Eingegangen am 16. Juni 1956) 314

BECKER, E. W., und W. HENKES, Geschwindigkeitsanalyse von LAVAL-Strahlen. Mit 10 Figuren im Text. (Eingegangen am 25. Juni 1956) . . 320

BECKER, E. W., K. BIER und W. HENKES, Strahlen aus kondensierten Atomen und Molekeln im Hochvakuum. Mit 6 Figuren im Text. (Eingegangen am 25. Juni 1956) 333

BAUER, A., und P. SCHULZ, Untersuchungen an magnetfeldstabilisierten langen Xenon-Hochdruckbögen niederer Belastung. Mit 8 Figuren im Text. (Eingegangen am 2. Juli 1956) 339

HOSEMANN, R., und R. BONART, Grundlagen einer Beugungsmikroskopie. Mit 6 Figuren im Text. (Eingegangen am 14. Juni 1956) 350

HÖHLER, G., Wechselwirkung eines nichtrelativistischen Teilchens mit einem skalaren Feld für mittelstarke Kopplung. II. (Eingegangen am 19. Juli 1956) 372

WULLKOPF, H., Die Bestimmung der für das Trennrohrverfahren charakteristischen Konstanten des SO_2. Mit 1 Figur im Text. (Eingegangen am 26. Juli 1956) 389

Postverlagsort Berlin

NOV 26 1956

STERLING CHEMISTRY LIBRARY

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DES VERBANDES
DEUTSCHER PHYSIKALISCHER GESELLSCHAFTEN

VON

O. HAXEL UND J. HANS D. JENSEN

146. BAND, 4. HEFT
MIT 72 FIGUREN IM TEXT
(ABGESCHLOSSEN AM 16. OKTOBER 1956)

SPRINGER-VERLAG
BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
1956

Z. Physik

Zeitschrift für Physik

Begründet 1920. Herausgegeben unter Mitwirkung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft von *K. Scheel* und *H. Geiger*, ab Bd. 124—141 (1947—1955) von *M. v. Laue* und *R. W. Pohl*. Ab Band 129 unter Mitwirkung des Verbandes Deutscher Physikalischer Gesellschaften herausgegeben. Band 1—4 (1921): Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn. Ab Band 5: Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für Physik"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials. Der Preis des Bandes beträgt DM 62.—.

Die Zeitschrift für Physik ist durch jede Buchhandlung zu beziehen.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Manuskriptsendungen sind zu richten an einen der Herren Herausgeber:

Professor Dr. O. Haxel, Heidelberg, Philosophenweg 12, II. Physikalisches Institut der Universität;

Professor Dr. J. Hans D. Jensen, Heidelberg, Philosophenweg 16, Institut für Theoretische Physik der Universität.

Autorenkorrekturen, d. h. nachträgliche Textänderungen werden, soweit sie 10% der Satzkosten übersteigen, den Verfassern in Rechnung gestellt.

Die Mitarbeiter erhalten von ihren Arbeiten 75 Sonderdrucke unentgeltlich.

Springer-Verlag OHG

Berlin W 35, Reichpietschufer 20, Tel. 24 92 51,

Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28-30 Tel. 27 901

Inhalt

Seite

SCHULZ, P., und H. STRUB, Xenon-Hochdruckentladungen mit Heliumzusätzen. Mit 9 Figuren im Text. (Eingegangen am 7. Mai 1956) 393

STÖCKMANN, F., Zum Einfluß von Randschichten auf die Photoleitung. Mit 1 Figur im Text. (Eingegangen am 5. Juli 1956) 407

OBERHETTINGER, F., On the propagation of pulses. I. Diffraction of pulses by wedges. With 6 figures in the text. (Eingegangen am 17. Juli 1956) . . . 423

LOHFF, J., Die Elektronenemission bei der Oxydation mechanisch bearbeiteter Metalloberflächen. Mit 5 Figuren im Text. (Eingegangen am 26. Juli 1956) 436

YAMAGUCHI, S., Zur Elektronenbeugung mit verschiedenen Wellenlängen. Mit 3 Figuren im Text. (Eingegangen am 20. Juni 1956) 447

ZIETEN, W., Makroskopische Ausdehnung und Fehlordnung von Silberchlorid. Mit 3 Figuren im Text. (Eingegangen am 1. August 1956) 451

JUNG, L., Zur Entstehung von Leitungselektronen in Silberbromidkristallen durch Bestrahlung bei — 170 C°. Mit 13 Figuren im Text. (Eingegangen am 7. Juli 1956) 457

JUNG, L., Elektronenleitung in Silberbromid mit Zusätzen nach der Bestrahlung bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs. Mit 17 Figuren im Text. (Eingegangen am 7. Juli 1956) 479

STANGLER, F., Beobachtungen an Spitzen des Chrom-Nickelstahls 18/8 im Feldelektronenmikroskop. Mit 11 Figuren im Text. (Eingegangen am 10. Juli 1956) 496

WAIDELICH, W., Zur Frage einer AgBr-Strukturänderung bei der Entstehung des latenten Bildes. Mit 4 Figuren im Text. (Eingegangen am 30. Juni 1956) 505

EHLERS, J., Elektrostatische Felder in der erweiterten Gravitationstheorie. (Eingegangen am 20. August 1956) 515

Postverlagsort Berlin JAN 1 4 1957

STERLING CHEMISTRY LIBRARY

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DES VERBANDES
DEUTSCHER PHYSIKALISCHER GESELLSCHAFTEN

VON

O. HAXEL UND J. HANS D. JENSEN

146. BAND, 5. (SCHLUSS-)HEFT
MIT 26 FIGUREN IM TEXT
(ABGESCHLOSSEN AM 13. NOVEMBER 1956)

SPRINGER-VERLAG
BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
1956

Z. Physik

Zeitschrift für Physik

Begründet 1920. Herausgegeben unter Mitwirkung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft von *K. Scheel* und *H. Geiger*, ab Bd. 124—141 (1947—1955) von *M. v. Laue* und *R. W. Pohl*. Ab Band 129 unter Mitwirkung des Verbandes Deutscher Physikalischer Gesellschaften herausgegeben. Band 1—4 (1921): Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn. Ab Band 5: Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für Physik"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials. Der Preis des Bandes beträgt DM 62.—.

Die Zeitschrift für Physik ist durch jede Buchhandlung zu beziehen.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Manuskriptsendungen sind zu richten an einen der Herren Herausgeber:

Professor Dr. O. Haxel, Heidelberg, Philosophenweg 12, II. Physikalisches Institut der Universität;

Professor Dr. J. Hans D. Jensen, Heidelberg, Philosophenweg 16, Institut für Theoretische Physik der Universität.

Autorenkorrekturen, d. h. nachträgliche Textänderungen werden, soweit sie 10% der Satzkosten übersteigen, den Verfassern in Rechnung gestellt.

Die Mitarbeiter erhalten von ihren Arbeiten 75 Sonderdrucke unentgeltlich.

Springer-Verlag OHG

Berlin W 35, Reichpietschufer 20, Tel. 24 92 51,
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28—30, Tel. 2 79 01

Inhalt

Seite

HAKEN, H., Zur Quantentheorie des Mehrelektronensystems im schwingenden Gitter. I. (Eingegangen am 2. August 1956) 527

HAKEN, H., Zur Quantentheorie des Mehrelektronensystems im schwingenden Gitter. II. Zu FRÖHLICHS eindimensionalem Supraleitungsmodell. (Eingegangen am 2. August 1956) 555

HÖHLER, G., Wechselwirkung eines nichtrelativistischen Teilchens mit einem skalaren Feld für mittelstarke Kopplung. III. (Eingegangen am 6. August 1956) 571

HOSEMANN, R., R. BONART und G. SCHOKNECHT, Faltungspolynom und Gitterfaktor parakristalliner Gitterwerke. Mit 12 Figuren im Text. (Eingegangen am 10. Juli 1956) 588

FRANK, D., Zur Statistik der Spinwellen. (Eingegangen am 22. Juli 1956) . . 615

RIEDER, W., Leistungsbilanz der Elektroden und Charakteristiken frei brennender Niederstrombögen. Mit 6 Figuren im Text. (Eingegangen am 30. Juli 1956) 629

HAHN, D., und F. W. SEEMANN, Der Einfluß der Ladungsträgerinjektion auf die Wechselfeldelektrolumineszenz. Mit 5 Figuren im Text. (Eingegangen am 22. August 1956) 644

BUSZ-PEUCKERT, G., und W. FINKELNBURG, Zum Entladungsmechanismus des Hochtemperaturbogens. Mit 3 Figuren im Text. (Eingegangen am 27. Juli 1956) 655

Autorenverzeichnis 664

THE UNIVERSITY OF ILLINOIS AT CHICAGO
3 8198 318 811 740